

Loschmidt, Joseph

Chemische Studien Constitutions-Formeln der organischen Chemie in
graphischer Darstellung ; Das Mariott'sche Gesetz

Wien 1861

Chem. 213 r

urn:nbn:de:bvb:12-bsb00028550-6

CHEMISCHE STUDIEN

von

J. Loschmidt.

I.

**A. Constitutions-Formeln der organischen Chemie in
graphischer Darstellung.**

B. Das Mariotte'sche Gesetz.

Mit sieben Figurentafeln.

WIEN.

Druck von Carl Gerold's Sohn.

1861.

Perm.
213^r

Loschmidt

CHEMISCHE STUDIEN

von

J. Loschmidt.

I.

A. Constitutions - Formeln der organischen Chemie in
graphischer Darstellung.

B. Das Mariotte'sche Gesetz.

Mit sieben Figurentafeln.

WIEN.

Druck von Carl Gerold's Sohn.

1861.

Die Chemie hat nach Liebig's Vorgange die Annahme acceptirt, dass das Volum des Materiellen, selbst in einem festen oder flüssigen Körper, verschwindend klein sei gegen die leeren Zwischenräume, welche die kleinsten Theile der Materie von einander trennen, und dass daher dieselben — die Atome — nur *per distans* durch Anziehungs- und Abstossungskräfte auf einander wirken. Man hat diese Constitution sinnreich mit der unseres Sonnensystems verglichen, in welchem die interplanetaren Räume in einem ähnlichen Verhältnisse zu dem Volumen der Sonne und der Planeten stehen.

Halten wir diese Supposition fest, und bedenken wir, dass das Atom eines einfachen Körpers nach allen Seiten gleiche Kräfte besitzt, so werden wir uns dasselbe als den Mittelpunkt einer Kugel vorstellen, deren Volumen, mit Ausnahme eines verschwindend kleinen Theiles im Centrum, bloss die Wirkungssphäre der Anziehungs- und Abstossungskräfte des Atoms bezeichnet.

Ist nun auch, strenge genommen, die Actionssphäre eines Atoms von unbegrenzter Ausdehnung, so gebietet doch die Erfahrung anzunehmen, dass die genannten Kräfte mit wachsender Entfernung in einem äusserst rapiden Verhältnisse abnehmen. Bei dieser Annahme ist es erlaubt, der Actionssphäre eines Atomes eine Begränzung von mässigem Durchmesser zu geben; man erhält so eigentlich die Sphäre der sensiblen Wirkung des umschriebenen Atoms.

Gerathen zwei Atome nahe aneinander, so werden sie sich im Allgemeinen zuerst anziehen, dann bei grösserer Annäherung wieder abstossen, und schliesslich in einer bestimmten Distanz, wo sich eben die Anziehungs- und Abstossungskräfte das Gleichgewicht halten, von einander verharren, oder vielmehr hier um die Gleichgewichtslage oscilliren. Denkt man sich dagegen das eine der beiden Atome statt mit dem zweiten mit einem dritten von anderer Substanz zusammen treffend, so wird zwar der Vorgang derselbe sein, aber der Abstand beider Atome in der Gleichgewichtslage im Allgemeinen ein von dem ersteren verschiedener sein müssen. Stellen wir uns nunmehr die Aufgabe den eben beschriebenen Hergang durch eine Zeichnung zu veranschaulichen, so werden wir naturgemäss die Atome durch Punkte oder äusserst kleine Kreise bezeichnen, welche in jeder einzelnen Verbindung eine bestimmte Distanz und eine bestimmte Lage zu einander behaupten. Z. B. H_2O und NH_3 , Schema 1.

Das Verhältniss der Distanzen für je zwei Atome verschiedener Elemente könnte man aus vorliegenden Erfahrungen — Kopp's berühmte Volumengesetze für organische Flüssigkeiten — mit Zuhilfenahme einiger plausiblen Suppositionen abzuleiten suchen. Doch sind diese Behelfe einerseits noch nicht ausreichend genug gegeben, andererseits ist das hier verfolgte Ziel von der Wahl der Distanzverhältnisse ganz unab-

hängig, so dass es gerathener schien von einer Feststellung derselben ganz abzusehen, und bloss die Convenienz der bequemen graphischen Darstellung zu berücksichtigen.

Es stellte sich aber bei der Darstellung nach der im obigen Beispiele angewandten Methode der Uebelstand heraus, dass discrete Punkte den Zusammenhang der Atome eines Moleküls schlecht repräsentiren, und dass also gerade der Hauptzweck: unmittelbare Anschaulichkeit der Beziehungen, nicht im gehörigen Masse erreicht würde. Diese angestrebte Anschaulichkeit schien mir aber erreicht, als ich versuchte jedes Atom mit einer Sphäre zu umhüllen, welche so zu sagen die Gleichgewichtssphäre desselben vorstellt, indem der Halbmesser dieser Sphäre die Distanz bezeichnet, in welcher sich das Atom, wenn es eine chemische Verbindung eingegangen, von der Gleichgewichtssphäre jedes anderen Atomes, mit welchem es durch seine Molekularkraft unmittelbar verknüpft ist, behauptet. Die Atome eines Moleküls erscheinen demnach in dessen Schema als Kreise, die sich berühren — in manchen Fällen, wovon später, auch schneiden — während die Verschiedenheit der Elemente durch verschiedene Grösse der einfachen oder mehrfachen Contouren der Kreise bequem angedeutet wird. Der einfache Anblick des Schemas 2 für die oben anders dargestellten Verbindungen, Wasser und Ammoniak, genügt, um die hier gebrauchten Symbole für H, O und N kennen zu lernen. Für das Kohlenstoffatom benützen wir den einfachen Kreis vom Durchmesser des N-Kreises.

Ein Atom Sauerstoff O bedarf zweier Atome Wasserstoff um Wasser zu bilden, ein Atom Stickstoff N aber braucht deren drei zur Ammoniakbildung, und im Sumpfgas kommen gar auf ein Kohlenstoffatom C vier Wasserstoffatome. Dagegen enthält die Salzsäure nur ein Atom Wasserstoff auf ein Atom Chlor Cl. Es hat also für den Wasserstoff Chlor die Capacität 1, Sauerstoff die Cap. 2, Stickstoff die Cap. 3, und Kohlenstoff die Cap. 4. Das Wichtigste aber ist, dass die, die organischen Stoffe constituirenden Elemente: H, O, N, C, diese Capacitätsverhältnisse nicht nur dem Wasserstoff gegenüber besitzen, sondern diese auch in allen ihren Combinationen beibehalten. So ist das Sumpfgas = $C''', H' H' H' H'$; die Kohlensäure = $C''', O'' O''$ und die Blausäure = $C''', N''' H'$. Wir sagen also: der Wasserstoff ist ein einstelliges Atom, der Sauerstoff zweistellig, der Stickstoff dreistellig, und der Kohlenstoff vierstellig, und machen dies, wo es nöthig sein wird, durch Accente (oder römische Zahlen) bemerklich: H', O'', N''', C'''' . Die einzige Ausnahme von diesem Gesetze bilden das Kohlenoxyd, das Stickoxyd und die Untersalpetersäure.

Ein mehrstelliges Atom kann auf einem zweiten mehrstelligen Atome entweder nur eine Stelle besetzen, — wie der Sauerstoff im Methylalkohol Sch. 6 — oder auch mehrere — wie der Sauerstoff in der Ameisensäure Sch. 7. Diesen letzteren Fall machen wir im Schema dadurch ersichtlich, dass die Peripherien der betreffenden Atome sich mehr, minder tief durchkreuzen, während die Zahl der an diesem Orte die beiden Atome verbindenden Querstriche die Anzahl der Stellen angibt, welche ein Atom auf dem anderen besetzt. Dass aber die Stellen eines Atomes auch durch ein zweites, von ganz gleicher Natur, besetzt sein können, hat bekanntlich Clausius in seiner Arbeit über die

Dichtigkeit der Gase gezeigt. Man hat mit ihm die Gasmoleküle der sogenannten einfachen Stoffe: Chlor, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff als Doppelatome Cl_2 , H_2 , O_2 und N_2 anzusehen. In der organischen Chemie sind es fast einzig die Atome des Kohlenstoffes, bei welchen eine Stellenbesetzung durch andere Kohlenstoffatome vorkommt. Die übrigen Stellen sind dann fast immer durch einige wenige einfache Atome, oder Atomcomplexe besetzt, welche bei allen Substanzen dieselben sind. Diese sind: Erstens das einstellige H' , zweitens das zweistellige O'' , drittens — selten — das dreistellige N''' von den einfachen Atomen — von den Atomcomplexen aber: viertens das einstellige Hydrid $\text{H} \text{ O}'$, bezeichnet mit Hd' , fünftens das ebenfalls einstellige Amid $= \text{N}''' \text{H}_2'$ bezeichnet mit Ad' und sechstens das zweistellige Imid $= \text{N}''' \text{H}'$ bezeichnet mit Id'' . In künstlich erzeugten Verbindungen kommen überdiess vor: die einstelligen Atome Cl' , Br' , J' und das zweistellige S_2 ; ferner die Atomcomplexe $\text{N}''' (\text{O}'')_2 = \text{X}'$ und $\text{N}''' \text{O}''$ beide einstellig, und mehrere Oxyde des Schwefels.

Wir nennen alle unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatome einer organischen Substanz den **Kern** derselben. Oftmals hat eine Verbindung mehrerer Kerne, wenn ihre Kohlenstoffatome in mehrere Gruppen getheilt sind, welche durch andere Atome zusammengehalten werden, wie im Holzäther die Kerne C und C_2 , Sch. 11, im Essigholzäther Sch. 13, die beiden Kerne C und C_2 , durch O'' mit einander verknüpft sind.

Die Gesamtheit der übrigen Elemente einer Verbindung aber, durch welche jene Stellen eines Kernes, die nicht durch die gegenseitige Besetzung der Kernatome selbst besetzt sind, besetzt werden, heissen wir ihren **Aufsatz**, und die einzelnen Glieder eines Aufsatzes, die **Aufsatzelemente**.

Es ist also hier der Ausdruck Kern in einem etwas anderen, als im Laurent-Gmelin'schen Sinne gebraucht. Doch ist die Beziehung zu diesem eine sehr einfache: unser Kern ist gleich dem älteren, weniger dem Wasserstoffe.

Nach diesen Andeutungen bedarf es für die folgenden Verbindungen des Kernes C''' , hinsichtlich ihrer rationellen Formeln und ihrer graphischen Darstellung, keiner weiteren Erörterung. Sumpfgas $= \text{C} \text{H}_4$, Sch. 3, Kohlensäure-Anhydrid $= \text{C} \text{O}_2$, Sch. 4, Methyl-Aldehyd — bisher nur im Phosgen, mit Vertretung von H_2 durch Cl_2 , bekannt $= \text{C} \text{H}_2 \text{O}'$, Sch. 5, Methyl-Alkohol, $\text{C} \text{H}_4 \text{O} = \text{C} \text{H}_3 \text{Hd}'$, Sch. 6, Ameisensäure $\text{C} \text{H}_2 \text{O}_2 = \text{C} \text{H} \text{O}'' \text{Hd}'$, Sch. 7, und Kohlensäurehydrat — nur in Salzen bekannt $= \text{C} \text{H}_2 \text{O}_3 = \text{C} \text{O}'' \text{Hd}'_2$, Sch. 8.

Natürlich kann man jedes andere Atom ausser C als Kern annehmen. Man pflegt dieses in der That für viele Verbindungen — organische Basen — mit dem Stickstoff zu thun; in anderen wieder mit dem Sauerstoffe — bei den Alkoholen und Säuren. Man hat dann für Holzgeist und Ameisensäure die rationellen Formeln $\left(\begin{smallmatrix} \text{C} \text{H}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)' \text{O}''$ und $\left(\begin{smallmatrix} \text{C} \text{H} \text{O}' \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)' \text{O}''$. Wir werden jedoch durchgehends den Kohlenstoff, als die Grundlage aller organischen Körper, als Kern beibehalten.

Auf die graphische Darstellung hat natürlich die Wahl des Kernes keinen Einfluss.

Wenn zwei Moleküle mit dem Kerne C'''' , z. B. zwei Moleküle Sumpfgas, sich zu einem Moleküle mit dem Kerne C_2 vereinigen sollen, so muss auf jedem der beiden C eine Stelle frei werden. Die Vereinigung erfolgt daher immer unter Elimination zweier Aufsatzelemente. In unserem Beispiel wird daher H_2 eliminirt; der neue Körper ist $C_2 H_6$ Aethylwasserstoff Sch. 9. Durch wiederholte Paarung desselben mit Sumpfgas erhält man den Propylwasserstoff $C_3 H_8$ Sch. 10. Es entsteht so eine Reihe von Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n+2}$, welche man in der organischen Chemie an die Spitze jener Gruppen von Verbindungen stellen kann, welche durch Austausch des Wasserstoffes gegen andere Aufsatzelemente aus ihnen abzuleiten sind. Natürlich ist es nichts weniger als ausgemacht, dass diese C immer, zumal für grössere Werthe von n , linear aneinander gereiht sind; so lange jedoch kein bestimmter Grund zur Abweichung vorliegt, werden wir überall die einfachere und möglichst symmetrische Darstellung — und zwar in einer Ebene — beibehalten. Wir werden diese Art der Vereinigung zweier Moleküle zu einem einzigen **Verschmelzung** nennen. Sie ist dadurch charakterisirt, dass dabei die Bildung eines neuen Kernes mit erhöhter Kohlenstoffatomzahl stattfindet. —

Die Vereinigung zweier Moleküle kann aber nicht bloss an C sondern an jedem mehrstelligen Atome stattfinden, wenn eine Stelle an ihm freigemacht wird. Die wichtigsten Verbindungen zweier Moleküle gehen in der organischen Chemie so vor sich, dass in dem einen Hd , in dem anderen aber bloss das H eines Hd entfernt wird. Es findet also eine Elimination von $H_2 \Theta$ statt. So bei der gewöhnlichen Darstellungsweise der Aetherarten; z. B. Holzäther $C_2 H_6 \Theta = 2 CH_3 \Theta - H_2 \Theta$ Sch. 11; ameisensaures Methyl $C_2 H_4 \Theta_2 = CH_2 \Theta_2 + CH_2 \Theta - H_2 \Theta$ Sch. 12. Auch dieser Vorgang kann sich wiederholen, z. B. saures kohlenensaures Methyl $C_2 H_4 \Theta_3$ Sch. 13, und neutrales $C_3 H_6 \Theta_3$ Sch. 14.

Wir bezeichnen diese Art der Verknüpfung zweier Moleküle mittelst eines mehrstelligen Atomes des Aufsatzes mit dem Ausdrucke **Paarung**.

Zur Abkürzung werden in der Folge die Verschmelzung zweier Moleküle durch den eingeschobenen Vocal o anzeigen, während er bei der Paarung wegfällt. Es bezeichnet also Methylo-Glycolsäure die Milchsäure $C_3 H_6 \Theta_3$ Sch. 15, Methyl-Glycolsäure hingegen Heintz'ses Methox-Acetsäure $C_3 H_6 \Theta_3$ Sch. 16. Und ähnlich wäre Aethylo-Oxalsäure gleichbedeutend mit Bernsteinsäure, Aethyl-Oxalsäure aber saures oxalsaures Methyl.

Seltener als Verschmelzung und Paarung, wobei immer eine Elimination stattfindet, ist die Verknüpfung zweier Moleküle durch einfaches Zusammenlegen ohne Elimination. Der Zusammenhang beider Moleküle wird hier dadurch bewirkt, dass ein mehrstelliges Atom eine Stelle an seinem eigenen Moleküle aufgibt, um eine Stelle auf dem Kerne des anderen zu besetzen, während es die anderen Stellen auf dem des ersteren behält. Das dadurch im zweiten Molekül ganz oder

theilweise verdrängte Aufsatzelement aber besetzt die freigewordene Stelle im ersten. Als Beispiel führen wir die Methyl-Kohlensäure Sch. 17 an, wenn man selbe aus der Vereinigung von Holzgeist und Kohlensäure-Anhydrid entstanden denkt. Wir bezeichnen diese Art der Vereinigung zweier Moleküle mit dem Ausdrucke **Verkettung**. —

Endlich gibt es noch eine merkwürdige Art einer solchen Vereinigung, wo nicht nur keine Elimination, sondern sogar eine Aufnahme neuer Aufsatzelemente — H_2 oder $H_2 O$ — stattfindet. Sie ist aber so selten beobachtet, dass wir sie erst bei den betreffenden Substanzen, Alloxan und Indigo, erörtern werden.

Die Verschmelzung zweier Kerne ist meist nur schwierig herbeizuführen, und bisher weit weniger studirt als die Paarung und Verkettung.

Die wichtigsten Fälle derselben sind bis jetzt die Darstellung der sogenannten Alkohol-Radicale, als Aethyl, Allyl, Methyl-Aethyl u. dgl.; ferner die Einführung von Cyan an die Stelle des Aufsatzelementes H , z. B. Cyanmethyl; und endlich Anwendung destructiver Hitze: Erzeugung von Naphtalin aus Weingeist, — Ketone. Die eingetretene Verschmelzung erkennt man schon an der Hartnäckigkeit, mit der sich die Anzahl der Kohlenstoffatome im neuen Producte behauptet. Man vergleiche in dieser Hinsicht das Aceton und das Ameisensäure-Aethyl u. dgl. Dann aber vorzüglich aus dem Studium der Derivate desselben. — Auf die Art des Entstehens einer chemischen Verbindung kann hier, wo es sich bloss um die Gestaltung des Endresultates handelt, nicht Rücksicht genommen werden. Es wird eben nur eine Art Statik der organischen Chemie angestrebt, und nur da, wo die Beachtung des Entstehungsprocesses Licht über die Constitution des Productes zu verbreiten scheint, wird darauf Bezug genommen. —

P o l l e n z.

Die Zahl der Stellen, welche ein Atom oder ein Complex von Atomen frei hat, heisse dessen **Pollenz**. C hat demnach die Pollenz 4 und CH_3 die Pollenz 1. Wir bezeichnen dieses mit $P.C = 4$ und $P.CH_3 = 1$. Denkt man sich aus einer organischen Substanz einen Theil ihrer constituirenden Atome herausgenommen, und ganz in Elemente aufgelöst, und es werde nun die Aufgabe gestellt, diese Atome wieder richtig einzufügen, so besteht der erste Schritt zur methodischen Lösung in der Ermittlung der Pollenz sowohl des Restes als auch der herausgehobenen Atome. Die letztere Zahl darf nicht kleiner sein als die erstere; denn sonst kann man offenbar, ohne mit dem Molekularrest selbst eine Veränderung vorzunehmen, unmöglich alle Stellen desselben besetzen. Sind beide Pollenzzahlen gleich, so ist das ein Zeichen, dass die herausgehobenen Elemente einzeln einzusetzen sind. Ist endlich die zweite Pollenzzahl die grössere, so muss man unter den einzufügenden Atomen so viele Verbindungen herstellen, dass deren Pollenzzahl der ersteren gleich wird. Dies ist die Methode, mittelst der wir die Construction rationeller Formeln organischer Verbindungen, wenn die empirische Formel vorliegt, anstreben werden. So ist zum Beispiel die Zusammensetzung des Alkohols $C_2 H_6 O$, welches ist seine rationelle Formel?

Wir gehen, wie gewöhnlich vom Kerne, also vom Kohlenstoff aus.

Nimmt man beide C als nicht unmittelbar zusammenhängend an, gibt also dem Alkohol zwei Kerne C, so hat man für den Kern $P.(C,C) = 8$. Für die Pollenz des Aufsatzes ergibt sich $P.H_6\Theta = 8$. Man muss also die Atome des Aufsatzes einzeln als Aufsatzelemente behandeln. Dies gibt die rationelle Formel $C_2H_6\Theta''$. Der Zusammenhang beider Kerne C muss durch ein mehrstelliges Aufsatzelement bewirkt werden. Da hier Θ'' allein ein solches ist, so kann auch über das Schema dieser Formel kein Zweifel sein, dasselbe ist unbedingt Sch. 18.

Gegen diese Formel aber erheben sich folgende Einwände. Der Alkohol bildet mit Aldehyd, Essigsäure, Glycol u. s. w. eine natürliche Reihe von Verbindungen, die sämtlich zwei Atome Kohlenstoff halten, und vielfach in einander übergeführt werden können. Man kann daher diesen allen nicht wohl einen von dem des Alkohol verschiedenen Kern zuschreiben. Viele dieser Substanzen lassen sich nicht ohne Zwang, der Aldehyd $C_2H_4\Theta$ gar nicht — da die Pollenz seines Aufsatzes höchstens 6 ist — mit diesem Kerne construiren. Ueberdies fiel unser Alkoholschema mit dem des vom Alkohol ganz verschiedenen Holzäthers Sch. 11 zusammen.

Alle diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man im Alkohol den Kern C_2^{vi} annimmt; denn dann erhält man für den Kern $P.C_2 = 6$ und für den Aufsatz $P.H_6\Theta = 8$. Um beide Pollenzzahlen gleich zu machen, bedarf es einer einzigen Verbindung unter den Atomen des Aufsatzes. Es bietet sich eine einzige dar zwischen einem H und Θ zu $H\Theta = Hd$. Es ist also die rationelle Formel des Alkohols $= C_2H_3Hd'$ und sein Schema 19.

Nach dem Vorausgegangenen wird man den Holzäther als Methyl-Holzgeist, den Alkohol aber als Methylo-Holzgeist zu betrachten haben. Um für die Reduction der Pollenzzahl des Aufsatzes einen allgemeinen Ausdruck zu erhalten, so bemerke man, dass zuerst die Differenz beider Pollenzzahlen zu suchen sei. Bedenkt man ferner, dass für jede einzelne Verbindung, die man zwischen zwei Atomen des Aufsatzes herstellt, zwei Stellen in demselben verschwinden, so ist klar, 1. dass jener Rest eine gerade Zahl sein muss; 2. dass die Anzahl der herzustellenden Verbindungen zwischen dem Aufsatzatome gleich ist der Hälfte dieses Restes, und 3., dass die Pollenzzahl des Aufsatzes eine gerade Zahl sein muss, da der Kern immer aus nC besteht, und $P.Cn = 4n - 2m$ ist, wenn m , die Anzahl der Verbindungen unter den Kohlenstoffatomen des Kernes einer Substanz bedeutet. Da nun die gewöhnlichen Elemente eines Aufsatzes H', Θ', Hd, Ad, Jd und N sind während $N\Theta, N\Theta_2$ und andere nur selten vorkommen, und ihr Vorhandensein durch ihr chemisches Verhalten angezeigt wird, so sieht man, dass es sich bei den einzuführenden Verbindungen zwischen den Aufsatzatomen meist darum handeln wird, eine gewisse Anzahl von H statt auf C auf Θ oder N zu setzen. Wir nennen dieses Aufsetzen eines Atomes auf ein Element des Aufsatzes das Exponiren desselben. Nach diesem hätten wir also für den Alkohol $P.C_2 = 6$; $P.H_6\Theta = 8$; $Exp. = \frac{8-6}{2} = 1$. Also $C_2H'Hd'$. Für den Aldehyd,

$C_2 H_4 \Theta - P.C_2 = 6$; $P.H_4 \Theta = 6$; $Exp. = \frac{6-6}{2} = 0$. Also alle Aufsatzatome als einzelne Aufsatzelemente und das Schema 20.

Doch nicht immer ist man nach gelungener Auflösung des Pollenzproblem es so unmittelbar am Ziele; denn abgesehen von den Fällen, wo es z. B. zweifelhaft bleibt, ob ein H auf Θ oder ein zugleich vorhandenes N zu stellen sei, wo also die rationelle Formel unsicher bleibt, bietet die Schematisirung oft neue Schwierigkeiten. Nehmen wir als Beispiel das Essigsäurehydrat, dessen empirische Formel $C_2 H_4 \Theta_2$ ist. Dies gibt $P.C_2 = 6$; $P.H_4 \Theta_2 = 8$; $Exp = \frac{8-6}{2} = 1$; daher ist die rationelle Formel unzweifelhaft $C_2 H_3 \Theta'' H'd$.

Aber das Schema! Wie sind Θ'' und Hd zu stellen, nahe aneinander Sch 21 oder an die beiden Axenenden des Kernes Sch. 22?

Ueberwiegende Gründe sprechen für das Nebeneinanderstehen von Θ und Hd; denn erstens ist die Essigsäure in ihren Eigenschaften sehr ähnlich der Ameisensäure, für welche die genannte Constellation unbedingt gegeben ist. Man wird also die Essigsäure als Methylo-Ameisensäure aufzufassen und demgemäss zu schematisiren haben. Zweitens zerfällt die Essigsäure bei der Electrolyse und beim Erhitzen mit fixen Alkalien in Kohlensäure und Sumpfgas — Methylwasserstoff — eine Zersetzung die nach Sch. 21 sehr leicht erklärlich ist, nach Sch. 22 aber eine complicirte Umsetzung der Atome erfordert. Auch bei den übrigen organischen eigentlichen Säuren spricht Alles dafür, dass Θ und Hd nahe aneinander — auf demselben Kohlenstoff-Atome — stehen, ja dass der Charakter einer entschiedenen Säure gerade durch diese Constellation bedingt sei. Wir deuten dieses in der rationellen Formel der Essigsäure, und so auch bei den übrigen Säuren durch Zusammenklammern dieser beiden Aufsatzelemente an, und schreiben demnach Essigsäure = $C_2 H_3 (\Theta Hd)$.

Aber selbst nach dieser Feststellung bleibt für die Darstellung der Essigsäure ausser Sch. 21 noch Sch. 23 a und 23 b in Betracht zu ziehen. Was nun 23 b betrifft, so ist dieses Schema im Allgemeinen gewiss nicht zulässig. Nach ihm würden manche unter sich verschiedene Substanzen dasselbe Schema erhalten. So würde z. B. $C_3 H_6 \Theta_2$ Sch. 24 sowohl für das Ameisensäure-Aethyl als auch für das Essigsäure-Methyl zu gelten haben, während sie sich nach der oben acceptirten Zeichnung verschieden gestalten nach Sch. 25 a und 25 b. Damit ist natürlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass in einzelnen Fällen die Schematisirung nach Sch. 23 b vorzunehmen sei. So sollen merkwürdigerweise die ebengenannten beiden Aetherarten ein gleiches Chlorderivat geben, indem der Perchlorameisenäther und der Perchloressigholzäther identisch seien. Diese Identität, wie auch die Spaltung dieses Körpers in die zwei gechlorten Aldehyde der Aethyl- und Methyl-Reihe: Chloraldehyd = $C_2 Cl_4 \Theta$ und Phosgen = $CCl_2 \Theta$ ergibt sich unmittelbar, wenn man für diesen gechlorten Aether die letztere Art der Schematisirung annimmt.

Hingegen weicht die Schematisirung 23 a nicht so bedeutend von jener 21, dass daraus leicht wahrnehmbare Unterschiede in den Thatsachen abzuleiten wären. Die Wahl bleibt somit zwischen beiden

eigentlich unentschieden, und wir bemerken nur noch, dass, wenn Sch. 21 bei der Ameisensäure sicher gilt, 23 a nicht minder in anderen Fällen, z. B. der Maleinsäure und Fumarsäure, bei der Chinonsäure nicht zu umgehen ist. Es mögen also wohl nach Umständen beide Arten der Constitution eintreten; wir lassen diese Unterscheidung hier bei Seite und bemerken, dass das Gesagte hier, wie im Verlaufe dieser Schrift überall, für alle Homologen der schematisirten Substanzen zu gelten habe.

Isomerie.

Verschiedene Anordnung derselben Aufsatzelemente auf gleichem Kerne, oder verschiedene Anordnung der Kohlenstoffatome des Kernes bei gleichbleibender Stellenzahl, begründet jene Verschiedenheit gleichzusammengesetzter Substanzen, welche wir Isomerie im engern Sinne nennen. Solche Isomerie findet statt zwischen Milchsäure und Paramilchsäure, zwischen Alphetoluolsäure und Betatoluolsäure. Die anderen Arten der Isomerie im weiteren Sinne sind: erstens jene Fälle, wo zwei Substanzen denselben Kern und dieselben Aufsatz-Atome haben, wo aber die letzteren zu anderen Aufsatzelementen gruppiert sind. So haben Nitrotolud und Benzaminsäure nicht nur dieselbe Zusammensetzung $C_7NH_7O_2$, sondern auch denselben Kern C_7^{viii} und dieselben Aufsatzatome NH_7O_2 . Aber das erstere hat die rationelle Formel C_7H_7X , die letztere hingegen $C_7H_4Ad'(\Theta Hd)'''$. Zweitens wenn sich mehrere gleiche Moleküle — meist durch Verkettung — zu einem einzigen vereinigen, wie Cyansäure und Cyanursäure, Aldehyd und seine Modificationen, also die sogenannte Polymerie; und endlich drittens, wenn bei gleicher Zusammensetzung die Kohlenstoffatome zu mehreren Kernen anders vertheilt sind, oder wenn bei gleichen Kernen die Aufsatzelemente unter dieselben verschieden vertheilt sind. Dies ist die sogenannte Metamerie. Beispiele von Metamerie sind essigsaures Methyl und ameisensaures Aethyl, beide $C_3H_6O_2$, Propionsäure $C_3H_6O_2$ Sch. 26 und Butteressigsäure Sch. 27 $C_6H_{12}O_4$, also im letztern Fall zugleich Polymerie.

Das Schema 27 der Butteressigsäure ist so zu sagen eine Seitenansicht des Moleküls, während sonst ein Schema als Grundriss zu betrachten ist. Das Verbindungsglied Θ'' ist doppelt, hintereinander gestellt zu denken.

Unsere Aufgabe beschränkt sich nur auf die Trennung derjenigen Substanzen, die isomer im weiteren Sinne sind, also verschiedene rationelle Formeln haben. Bei der Isomerie im engeren Sinne begnügen wir uns auf die Möglichkeit von Unterschieden, die das Schema darbietet, hinzuweisen, allenfalls auch eine plausible Ansicht auszusprechen.

Werden in C_2H_6 2 H durch 2 Hd ersetzt, so erhält man das Glycol $C_2H_6O_2 = C_2H_4Hd_2$ Sch. 28 $P.C_2 = 6$; $P.H_6O_2 = 10$; $Exp = \frac{10-6}{2} = 2$.

Werden aber 4 H durch Θ_2'' ersetzt, so erhält man das Glyoxal $C_2H_2O_2$, als den zum Glycol gehörigen Aldehyd, $P.C_2 = 6$; $P.H_2O_2 = 6$; $Exp = 0$, Sch. 29.

Der intermediäre Körper $\text{C}_2\text{H}_4\Theta_2 = \text{C}_2\text{H}_3\Theta^-\text{Hd}$, Sch. 30, welcher die Natur eines Aldehyd und eines Alkohols vereinigen müsste, ist leider nicht bekannt. Butlerow's Dioxymethylen hat zwar die geforderte Zusammensetzung, ist aber seinem Verhalten nach kaum dafür zu nehmen.

Wird im Glycol H_2 durch Θ^- ersetzt, so erhält man die Glycolsäure $\text{C}_2\text{H}_4\Theta_3 = \text{C}_2\text{H}_2\text{Hd}(\text{O}^-\text{Hd})$ Sch. 31 $\text{P.}\text{C}_2 = 6$; $\text{P.}\text{H}_4\Theta_3 = 10$; $\text{Exp} = \frac{10-6}{2} = 2$. Es ist dieser Körper ein Doppelalkohol, dessen eine Hälfte in eine Säure übergegangen ist, während die andere Alkohol geblieben. Diese Doppelnatur zeigt sich auch in seinem chemischen Verhalten, indem er sich nach Art der Alkohole mit Säuren paart; z. B. die Benzoglycolsäure.

Wird im Doppelaldehyd Glyoxal die eine Hälfte durch Einführung von Hd statt H gesäuert, so erhält man die Glyoxylsäure $\text{C}_2\text{H}_2\Theta_3 = \text{C}_2\text{H}\Theta^-(\Theta\text{Hd})$ Sch. 32. $\text{P.}\text{C}_2 = 6$; $\text{P.}\text{H}_2\Theta_3 = 8$; $\text{Exp} = \frac{8-6}{2} = 1$.

Dieser Körper sollte die Natur des Essigs mit der des Aldehyds vereinigen, was nach den wenigen vorliegenden Erfahrungen allerdings der Fall zu sein scheint. Werden endlich im Glyoxal beide H durch Hd ersetzt, so erhält man die Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\Theta_4 = \text{C}_2(\Theta\text{Hd})_2$ Sch. 33. — $\text{P.}\text{C}_2 = 6$; $\text{P.}\text{H}_2\Theta_4 = 10$. $\text{Exp} = \frac{10-6}{2} = 2$. Die Oxalsäure ist eine Doppelameisensäure, und zeigt die Natur derselben in erhöhtem Grade.

Ein Hd, welches ein Θ unmittelbar neben sich hat, tauscht sein H leicht gegen ein Atom Metall aus. Es entstehen so die Sauerstoffsalze der organischen Chemie. Aber auch auf entferntere Hd scheint das Θ^- etwas säuernd zu wirken, wie in der Glycolsäure, und, genauer studiert, in der homologen Milchsäure. Es vertauscht hier das zweite, dem Alkoholtypus angehörige Hd, sein H viel leichter gegen ein Atom Metall, als es bei den eigentlichen Alkoholen, welche kein Aufsatzelement Θ^- enthalten, der Fall ist. Daher der halbwegs zweibasische Charakter dieser Säuren, der ihnen eine Zwitterstellung zwischen den einbasischen und den eigentlich zweibasischen, mit $(\Theta\text{Hd})_2$ im Aufsatze, verschafft hat.

Von gepaarten Verbindungen der Aethylreihe führen wir noch an den Aether $\text{C}_4\text{H}_{10}\Theta = \text{C}_2\text{H}_5, \Theta^-, \text{C}_2\text{H}_5$ Schema 34, den Methyläthyläther $\text{C}_3\text{H}_8\Theta = \text{C}_2\text{H}_5, \Theta, \text{C}_2\text{H}_5$ Sch. 35 und das Essigsäureanhydrid $\text{C}_4\text{H}_6\Theta_2 = \text{C}_2\text{H}_3\Theta, \Theta, \text{C}_2\text{H}_3\Theta$ Sch. 36. Da diese Körper kein Hd enthalten, so können sie weder Metall noch Alkoholradikale gegen H austauschen. Sie müssen also, so lange sie nicht zersetzt werden, sich inactiv verhalten, ähnlich den Kohlenwasserstoffen. Das Glycol wird natürlich vermöge seiner beiden Hd ein oder zwei Moleküle einbasischer Säuren oder Alkoholradikale aufnehmen können. So im Aethylglycol $\text{C}_4\text{H}_{10}\Theta_2 = \text{C}_2\text{H}_5, \Theta, \text{C}_2\text{H}_4\text{Hd}$ Sch. 37 und im Diäthylglycol $\text{C}_6\text{H}_{14}\Theta_2 = \text{C}_2\text{H}_5, \Theta, \text{C}_2\text{H}_4, \Theta, \text{C}_2\text{H}_5$ Sch. 38.

Was das Acetal betrifft, welches mit dem Diäthylglycol gleiche Zusammensetzung hat, so ist es mit diesem isomer im engeren Sinne, also nur in der Figuratiou des Schema, nicht in der rationellen Formel, von ihm verschieden. Nach den neuesten Untersuchungen über die künstliche Bildung dieses Körpers ist das Schema 39 für ihn nicht unwahrscheinlich. Hieher gehört auch die Substanz, welche bei der Einwirkung von Alkohalnatrium auf Chloroform entsteht, und deren Zusammensetzung $C_7H_{16}O_3$ ist. Kekulé nennt ihn mit Recht Triäthyl-Formoglycerin, Schema 40. Die Verwandtschaft mit dem Acetal, welche das Schema andeutet, zeigt sich auch in der Reaction, wenn beide Körper, mit Eisessig in Glasröhren eingeschmolzen, erhitzt werden. Acetal gibt dabei ameisensaures Aethyl und Aldehyd; das Triäthylformoglycerin ameisensaures Aethyl und Ameisensäure. Diese letztere tritt aber gewöhnlich dort auf, wo der nicht existirende Holzgeist Aldehyd zu erwarten wäre.

Von der Glycolsäure kennt man seit Langem eine gepaarte Säure: die Benzoglycolsäure, wo die Paarung ganz nach Art der Aetherbildung bei einem Alkohol vor sich gegangen. Neuerdings hat aber Wurtz eine so vorzügliche Arbeit über die homologe Milchsäure publicirt, dass die Constitution derselben, und somit auch ihrer Homologen, ganz blossgelegt wurde. Wir werden daher auch die letztere als den Typus der ganzen Reihe betrachten, und ihre wichtigsten Derivate zu schematisiren suchen. Die Milchsäure $C_3H_6O_3 = C_3H_4Hd(\Theta Hd)$ Sch. 41 liefert drei Aethyl-Verbindungen, je nachdem das Alkohol-Hd oder das Säure-Hd oder beide äthylirt sind. Sch. 42, 43, 44. Die beiden ersteren haben dieselbe Zusammensetzung $C_5H_{10}O_3$, aber die erstere hat die rationelle Formel $C_2H_5, \Theta, C_3H_4(\Theta Hd)$ und ist eine Säure: Aethylmilchsäure; die zweite hat die Formel $C_2H_5, \Theta, C\Theta H_4Hd$ und ist neutral. Die dritte Verbindung endlich, mit der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_3$ und der rationellen Formel $C_2H_5, \Theta, C_3H_4\Theta, \Theta, C_2H_5$ ist ebenfalls neutral.

Bei diesen paar Beispielen einer symbolischen Schreibweise gepaarter Verbindungen wollen wir es bewenden lassen, neben dem gezeichneten Schema geben sie ohnehin nur ein dürftiges Bild der Constitution und sind, wenn dieses vorliegt, leicht anzufertigen.

Wird in der Milchsäure das Alkohol-Hydrid durch Chlor ersetzt, so erhält man die Chlormilchsäure $C_3H_5ClO_2$ Sch. 45. Wie aus diesem Schema zu sehen, bezeichnen wir das Chloratom durch eine biconvexe Linse. Diese Säure lässt sich mit Ulrich auch als Chlorpropionsäure betrachten, indem sie ja eben so gut aus der Propionsäure durch Ersetzung von H durch Cl abzuleiten ist, und nach Umständen wieder in Milchsäure oder Propionsäure überführt werden kann. Diese Bemerkung gilt natürlich für alle ähnliche Fälle, z. B. für Brombernsteinsäure und Bromäpfelsäure, für Dibrombernsteinsäure und Dibromweinsäure.

Mit Hilfe der Aethylverbindung dieser Chlormilchsäure hat Wurtz noch dargestellt den Buttermilchsäureäther $C_9H_{16}O_4$ Sch. 36, den Dimilchsäureäther $C_8H_{14}O_5$ Sch. 47 und den ähnlich constituirten Milchbernsteinsäureäther $C_{11}H_{18}O_6$. Schon Pelouze hatte die Doppelmilchsäure $C_6H_{10}O_5$ Sch. 48 erhalten. Sie entsteht durch

die Paarung zweier Milchsäure-Moleküle an den beiden Alkohol — Hd. Wurtz hat das Kalksalz $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ca}_2\text{O}_5$ dargestellt. Das Lactid oder Milchsäureanhydrid hat die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$; P. (C_3, C_3) = 16; P. H_8O_4 = 16; Exp. = 0 und Schema 49. Dasselbe verbindet sich mit dem Milchsäureäther $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ zu dreifach Milchsäureäther $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_7$ Sch. 50. Die gleichen Buchstaben in dem Schema des Lactids und dem der letzteren Substanz deuten den Vorgang bei der Combination an.

Man kennt drei Säuren, welche mit der Milchsäure isomer sind:

1. Die Paramilchsäure ist mit ihr offenbar isomer im engeren Sinne. Sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen wahrscheinlich durch eine andere Stellung des Alkoholhydrids auf dem Kerne und geht nach Strecker beim Erhitzen durch Metathese in diese über.
2. Die Aetherkohlenensäure, nur in ihren Salzen bekannt. Ihre Constitution ist aus ihrem Schema 51 klar.
3. Die Methoxacetsäure von Heintz. Ihrer Entstehung nach ist sie jedenfalls Methylglycolsäure Sch. 52, und also homolog mit der Aethylmilchsäure Sch. 41.

Der Aldehyd vereinigt sich mit Essigsäure-Anhydrid zu einer wenig stabilen Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Offenbar bilden bei dieser Verkettung ein Θ des Anhydrides und das des Aldehyds die Bindeglieder, etwa nach Schema 53. In diesem Schema ist der Atomcomplex M so auf die nebenstehende Figur zu legen, dass die beiden α und β zusammenkommen, und M parallel zur Papierfläche, in einem Abstände, der etwas kleiner als der Durchmesser von Θ ist, zu stehen kommt. Aehnlich verkettet sind die Moleküle des Aldehyds in seinen polymeren Modificationen anzunehmen.

Bei der Zersetzung der Essigsäure durch Hitze (in Gegenwart fixer Basen) spaltet sich dieselbe in Sumpfgas und Kohlensäure. Das Sumpfgas entweicht zum Theil, zum Theil aber verdrängt ein Molekül desselben an einem anderen Moleküle Essigsäure das Hd, indem es selbst ein H abgibt. So entsteht durch Verschmelzung, unter Elimination von H_2O , das Aceton $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ Sch. 54 a, oder linear geordnet Sch. 54 b.

Freund hat ganz im Sinne dieser Auffassung mehrere Ketone dadurch erzeugt, dass er in der Essigsäure zuerst Hd durch Chlor ersetzte und auf das erhaltene Chloracetyl = $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$ die Zinkverbindungen von Alkoholradikalen wirken liess. Aus Chloracetyl und Zinkäthyl entsteht so das Aethylacetone; $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl} + \text{ZnC}_2\text{H}_5 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{ZnCl}$ Sch. 55. — —

Kern C_2''' . Vinyl-Reihe.

Das Elayl hat die Zusammensetzung C_2H_4 . Die Pollenz des Aufsatzes ist jedenfalls = 4, daher muss auch P. C_2 = 4 sein. Es sind also in diesem Kerne C_2 von den acht Stellen des Kohlenstoffes vier durch Kohlenstoff selbst besetzt, daher das Schema 56 des Elayls oder Vinylwasserstoffes. Der Weingeist gibt, mit Salzsäure zusammengebracht, in Folge der Verdrängung des Hd durch Chlor, Chloräthyl = $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Dieses aber erzeugt mit Kalkkalihydrat erhitzt,

nach Dumas und Stas, Elayl $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{KH}\Theta = \text{KCl} + \text{H}_2\Theta + \text{C}_2\text{H}_4$. Schema 57 veranschaulicht die Stadien dieser Umwandlung. Nimmt man nun statt Alkohol Glycol, so erhält man, nach Wurtz, unter denselben Umständen ganz analoge Produkte: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}\Theta = \text{C}_2\text{H}_4\text{HdCl}$ — „einfach salzsauern Glycoläther“ und $\text{C}_2\text{H}_4\Theta = \text{C}_2\text{H}_3\text{Hd}$ — „Aethylenoxyd“ nach Schema 58. Man sieht beim Anblick der Sch. unmittelbar, wie die drei letzteren Körper aus den drei ersteren durch Substitution von Hd statt H entstehen. Das interessante Aethylenoxyd ist demnach ein Alkohol, und zwar Vinylalkohol. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, womit der Kern C_2'' in diesen Verbindungen, durch Aufnahme neuer Atome, in das vollstellige C_2^{vi} übergeht. Elayl nimmt unmittelbar zwei Aequivalente Cl, Br oder J auf. Das Aethylenoxyd mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, verwandelt sich durch Aufnahme von $\text{H}_2\Theta = \text{H} + \text{Hd}$ in Glycol. Die Chloroxetose $\text{C}_4\text{Cl}_6\Theta$ ist der Perchloräther des Aethylenoxydes. Sie wird aus dem Perchloräther $\text{C}_4\text{Cl}_{10}\Theta$ erhalten durch Wegnahme von zwei Cl_2 , und geht wieder durch Aufnahme von Cl_4 in diesen zurück. Die Neigung sich zu vollstelligeren Kernen zu entwickeln, scheint den unvollstelligeren Kernen sehr allgemein eigen zu sein. So wird das Acetylen Berthelots $= \text{C}_2''\text{H}_2$ Schema 59 schon durch Wasserstoff in *statu nascenti* in Elayl übergeführt, und ganz ähnlich, nach Kekulé, Fumarsäure und Maleinsäure in Bernsteinsäure.

Man pflegt die Molekularreste der wichtigsten Kohlenwasserstoffe, die entstehen, wenn man von diesen ein Atom H wegnimmt, im Allgemeinen Radikale zu nennen. Diess hat seinen Grund darin, dass diese einstelligen Molekularreste die Aufsatzelemente H und Hd in Verbindungen ersetzen können, und dass diese Ersetzung sehr oft wirklich durchgeführt worden ist. In unserer Redeweise ist eine solche Substitution eine Paarung; seltener, wie beim Aceton, eine Verschmelzung. So nennt man den Molekularrest $\text{C}_2\text{H}_6 - \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5$ Aethyl, und den $\text{C}_2''\text{H}_4 - \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3$ Vinyl. Dass diese Radikale für sich nicht existiren, ist nach unserer Theorie begreiflich; der Gebrauch der bezüglichen Nomenklatur aber sehr bequem, und daher beibehalten. Dass der zweistellige Molekularrest Aethylen $= \text{C}_2\text{H}_6 - \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$ von dem freien $\text{C}_2''\text{H}_4$, dem man wohl besser den Namen Elayl oder Vinylwasserstoff liesse, verschieden ist, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Während aber diese Neigung des Kernes C_2'' beim Zusammen treffen mit anderen Substanzen in den vollstelligeren Kern C_2^{vi} überzugehen, die Darstellung von Gliedern der Vinyl-Reihe erschwert, begünstigt sie ausserordentlich die Herstellung komplizirter gepaarter Verbindungen aus der Aethyl-Reihe. Der Umstand, dass bei einer Paarung keine Elimination stattzufinden braucht, scheint für die Realisirung derselben überall sehr förderlich zu sein. So hat Wurtz durch die Einwirkung des Aethylenoxydes auf Glycol dargestellt: den Diäthylenalkohol $\text{C}_4\text{H}_{10}\Theta_2$ Sch. 60, den Triäthylenalkohol $\text{C}_6\text{H}_{14}\Theta_3$ Sch. 61, und ganz ähnlich den Tetra-Pent- und Hexäthylenalkohol. Alle diese Körper sind, wie das Schema zeigt, und auch Wurtz und Lourenço fand, zweisäurig. Wurtz hat überdies die beiden Alkoholhydrate in den erten Gliedern durch Einführung von Θ_2 statt H_4 gesäuert, und so dieselben in zweibasische Säuren ver-

wandelt. Den Glycol in Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{C}_2(\text{OH})_2$; den Diäthylenalkohol in Diglycolsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}(\text{OH})_2$; und den Triäthylenalkohol in Diglycoläthylensäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2(\text{OH})_2$, deren Schematisirung wohl überflüssig ist. Noch nicht dargestellt sind die intermediären, der Glycolsäure analogen Säuren, und die ganze Klasse der betreffenden Aldehyde. —

Kern C_3^{VIII} . Propyl-Reihe.

Von den Verbindungen des vollstelligen Kernes C_3^{VIII} kennt man den Propylwasserstoff C_3H_8 , und drei Alkohole: den Propylalkohol $\text{C}_3\text{H}_7\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7\text{Hd}$, den Propylglycol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{Hd}_2$, und das Glycerin $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_5\text{Hd}_3$. Es scheint überhaupt für die Alkohole die Regel zu gelten, dass in ihnen jedes C nur ein Hd tragen kann. So kann man wohl den Methylglycol, in der essigsauern Verbindung, und sogar das Methylglycerin, dreifach äthylirt erhalten; aber diese Alkoholarten für sich darzustellen, gelang bisher ebensowenig, wie die Darstellung des Glycerins der Aethyl-Reihe $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Hd}_3$. Da die beiden ersten Alkohole des Propyls durch die homologen Aethylalkohole als genügend erörtert anzusehen sind, so werden wir bloss das Glycerin $\text{C}_3\text{H}_5\text{Hd}_3$ Sch. 62 etwas genauer betrachten. Wurtz hat drei Glycerinäthyläther dargestellt, durch Aethylierung eines, zweier oder aller drei Hydride des Glycerins. Sie graphisch darzustellen ist überflüssig. Ferner haben Reboul und Lourenço eine gepaarte Verbindung von zwei Molekülen Glycerin, unter Elimination von H_2O dargestellt: das Pyroglycerin $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5$. Dieser Körper verhält sich zum Glycerin wie der gewöhnliche Aether zum Alkohol; sein Schema ist 63. Im Pyroglycerin hat man noch drei Hd äthylirt, und so $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4$, d. i. Triäthyl-Pyroglycerin erhalten. Endlich haben dieselben Chemiker auch die gepaarte Verbindung von drei Molekülen Glycerin, zugleich mit Aethylierung von vier Hd erzeugt. Ihre Zusammensetzung ist $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_7$, das Schema selbstverständlich, überflüssig. Ein Adelhyd des Glycerins ist bisher nicht bekannt und von Säuren bloss die einbasische Glycerinsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_5\text{Hd}_2(\text{OH})$ Sch. 64.

Werden im Glycerin ein, zwei oder alle drei Hd durch Chlor ersetzt, so hat man Bertheloth's Chlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} = \text{C}_3\text{H}_5\text{Hd}_2\text{Cl}$; Dichlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_6\text{OCl}_2 = \text{C}_3\text{H}_5\text{HdCl}_2$; und Trichlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$. —

Kern C_3^{VI} . Propylen- und Allyl-Reihe.

Von den Verbindungen des unvollstelligen Kernes C_3^{VI} sind bekannt; das Propylen C_3H_6 und das Propylenoxyd $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, welche durch die Betrachtung der homologen Vinylverbindungen bereits erledigt sind. Vom Propylen sind zwei isomere Chlorderivate $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ bekannt: Berthelot's Epichlorhydrin, und Cahour's zweifach gechlortes Propylen. Das erstere, welches nach seiner Entstehung aus dem Glycerin, die beiden Cl jedenfalls auf zwei verschiedenen C des Kernes trägt, sollte mit AgOH behandelt einen

Glycol des Kernes C_3^{VI} , also $C_3H_6O_2$ Sch. 65 geben. Allein die schon früher erwähnte Neigung der unvollstelligen Kerne, in vollstellige überzugehen, bewirkt sogleich, unter Aufnahme von H und Hd, den Uebergang in Glycerin. Reboul hat übrigens mehrere Verbindungen dieses, von ihm Glycid genannten Alkohols dargestellt. So das Aethylglycid, die gepaarte Verbindung von Glycerin und Glycid $C_6H_{12}O_4$, von ihm Pyroglycid genannt u. s. w. Alle gehen sehr leicht in Glycerinverbindungen über, so namentlich bei der versuchten Abscheidung des Glycids selbst. —

Auch die Kohlenwasserstoffe der unvollstelligen Kerne besitzen die Tendenz zur Vervollständigung. Dabei tritt oft Polymerisirung ein. Nicht nur dass Cl_2 , Br_2 , J_2 von Elayl aufgenommen werden, selbst das, sonst so schwer unmittelbar in Verbindungen eintretende $N\Theta_2$ verbindet sich mit Amylen direct zu $C_5H_{10}X_2$. Dass das Jodmethylen mit Kupfer und Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, nicht wohl den Kohlenwasserstoff CH_2 , sondern eher das damit polymere Elayl C_2H_4 geben werde, war voraus zu sehen. Weniger aber, dass die Polymerisirung zum Theil weiter gehen, und, wie Butlerov fand, zugleich höhere Glieder der Reihe C_nH_{2n} auftreten würden. Ausserdem war es längst bekannt, dass man bei Bereitung des Elayls, mittelst Schwefelsäure und Alkohol, Homologe desselben: Aetherin und Aetherol, nebenbei erhalte.

Ähnliches ist auch bei der Darstellung des Amylen der Fall, welches auch zum Theil in Par-Amylen $C_{10}H_{20}$ und Met-Amylen $C_{20}H_{40}$ übergeht.

Diese Kohlenwasserstoffe können dazu dienen, von niederen Kernen zu höheren überzugehen. So hat neuerlichst A. Bauer mittelst des Par-Amylen das Rautenöl $C_{10}H_{20}O$ dargestellt, und damit ein neues Feld eröffnet, welches die interessantesten Ergebnisse in Aussicht stellt.

Es gibt einem mit dem Propylenoxyd isomeren Körper, den Allylalkohol C_3H_6O , welcher nicht nur den Charakter eines Alkohols besitzt, sondern sogar seinen Aldehyd, seine einbasische Säure u. s. w. hat, lauter Verbindungen, in denen man nicht wohl einen anderen Kern als C_3^{VI} annehmen kann. Der einzige Ausweg scheint also der: eine Isomerie im engeren Sinne anzunehmen, und also entweder Hd auf dem Kerne zweierlei Stellungen anzunehmen, oder dem Kerne C_3^{VI} selbst zwei verschiedene Gestalten zu geben.

Im ersteren Falle könnte man die Körper schematisiren, das Propylenoxyd nach Sch. 66, und den Allylalkohol nach Sch. 67. Der erstere wäre also als Methylo-Vinylalkohol, der zweite aber als Vinylo-Methylalkohol zu betrachten. Der erstere müsste mehr von der Natur des Aethylenoxydes, letzterer mehr von der des Methylenalkoholes an sich haben. Das ist nun allerdings der Fall und wir werden diese Auffassung desshalb auch adoptiren, obwohl es auffallend bleibt, dass die Allylverbindungen keine Neigung verrathen, in Verbindungen des vollstelligen Kernes überzugehen. Der zweite Ausweg, der einer anderen Gestaltung des Kernes, ist im Sch. 68 für C_3H_6 angedeutet. Diese Verkettung der Kohlenstoffatome, hat im Hinblick auf das gleiche Verhalten anderer mehrstelliger Atome, an sich nichts Unwahrscheinliches;

sie drängt sich sogar, wie wir weiter unten beim Phenyl sehen werden, in manchen Fällen als die acceptabelste Supposition auf. Die Frage wird sich übrigens für diese Kerne entscheiden lassen, wenn man untersuchen wird, ob es zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe C_3H_6 gebe, ob z. B. der durch Electrolyse der Buttersäure und der durch Zersetzung des jodwasserstoffsäuren Allyläthers erhaltene, vollkommen identisch seien.

Indem wir also vorderhand die erste Supposition festhalten, betrachten wir noch den Allyläther $C_6H_{10}\Theta$ Sch. 69, den Allylaldehyd — (Acrolein) $C_3H_4\Theta$ Sch. 70, und die Acrylsäure $C_3H_4\Theta_2$ Sch. 71. Das Acrolein gibt ebenso leicht polymere Modificationen, und verharzt sich mit Kali ebenso wie der Aethylaldehyd. —

Die Verharzung selbst, welche bei Aldehyden so gewöhnlich beobachtet wird, scheint in den allermeisten Fällen durch die Verkettung mehrerer Moleküle mittelst des Aufsatzelementes Θ bewirkt zu werden. So bei der Verharzung ätherischer Oele in Folge der Oxydation durch die atmosphärische Luft. —

Z u c k e r.

Von Poly-Alkoholen, welche einen höheren Kern als C_3 , und im Aufsatze mehr als drei Hd enthalten, ist keiner genügend untersucht, obwohl mehrere Substanzen bekannt sind, die unzweifelhaft hieher gehören. So vor Allen der Mannit $C_6H_{14}\Theta_6$. Die Thatsache, dass er mit Salpetersäure Traubensäure liefert — Carlet — beweist, dass in ihm ein Kern von wenigstens vier Kohlenstoffatomen enthalten ist, und die grosse Aehnlichkeit, welche er in seinem ganzen Verhalten mit dem Glycerin bezeugt, machen für ihn eine diesem ähnliche Constitution sehr wahrscheinlich. Demzufolge geben wir ihm das Sch. 72. Wie beim Erhitzen das Glycerin $C_3H_8\Theta_3$ unter Wasserverlust Glycid $C_3H_6\Theta_2$ liefert — das freilich nicht für sich erhalten werden kann — so geht unter denselben Verhältnissen der Mannit in Mannitan $C_6H_{12}\Theta_5$ Sch. 73 über. Dasselbe ist zwar beständiger als das Glycid, geht aber doch ebenfalls leicht unter Wasseraufnahme in die vollstellige Verbindung zurück.

Die bisher dargestellten zusammengesetzten Aetherarten des Mannits enthalten meist zwei Aequivalente einbasischer Säuren. Nur die Verbindung mit Weinsäure enthält sechs Aequivalente Säure. Es sind also alle sechs Hd des Alkohol occupirt, und da die Weinsäure zweibasisch ist, so muss die Mannitweinsäure sechsbasisch sein, wie Berthelot an dem Kalksalze wirklich gefunden hat. Von Salpetersäure scheinen, nach Umständen, vier oder sechs Aequivalente aufgenommen zu werden. Aethylirt hat man bisher im Mannit bloss zwei Hd.

Durch Oxydation erhält man aus dem Mannit die Mannitsäure $C_6H_{12}\Theta_7$ — Gorup Besanez — Sch. 74, ganz so wie die Glycerinsäure aus dem Glycerin. Hierbei aber bildet sich zugleich eine Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_{12}\Theta_6$, ein eigentlicher Zucker: Mannitzucker. Was die Constitution dieses Körpers betrifft, so kann man denselben als den Aldehyd des Mannits ansehen, wofür

nicht nur die Zusammensetzung, sondern noch mehr die Bildungsweise — Einwirkung von Luft, im Contact mit Platinmohr, auf einen Alkohol — spricht. Die gleiche Anschauung hätte man auf manche andere Zuckerarten auszudehnen, die mit dem Aldehyde gewisse Reactionen gemein haben, als: Reduction mancher Metallsalze und Bildung eines Silberspiegels. — Da auch sonst Aldehyde unter den von der Natur producirten Körpern nicht selten sind, so hat diese Ansicht Vieles für sich. Gegen sie spricht nur der Umstand, dass man keine Verbindungen einer Zuckerart mit schwefligsauren Alkalien kennt, und dass dieselben nicht sauer reagiren. Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, dass, wenn auf einem Kerne die Elementaraufsätze Θ und Hd zugleich vorkommen, das betreffende Molekül eine mehr minder entschiedene Säure ist — wenn nicht zugleich elektropositive Elementaraufsätze Ad , Id etc. vorhanden sind. Dem letzteren Einwurfe liesse sich vielleicht die Bemerkung entgegenstellen, dass mehrere Hd auf einem Kerne die Acidität überhaupt herabzusetzen scheinen. So ist der Propylalkohol eher geneigt säureartig positive Metalle aufzunehmen, als das Glycerin; das Phenol C_6H_5Hd ist nahezu eine Säure, was weder bei Hydrochinon noch bei Pyrocatechin — beide $C_6H_4Hd_2$ — der Fall ist. Die Glycerinsäure $C_3H_3\Theta Hd_3$, ist eine schwächere Säure als die Propionsäure $C_3H_5\Theta Hd$, und eine ähnliche Stufenfolge bilden: die Gallussäure $C_7(H_2Hd_3)\Theta Hd$, die Salicylsäure $C_7(H_4Hd)\Theta Hd$ und die Benzoesäure $C_7H_5\Theta Hd$. Ueberdies ist es höchst wahrscheinlich, dass zur Constitution einer entschiedenen Säure wesentlich gehört, dass Θ und Hd auf demselben C des Kernes stehen; denn wenn das letztere bei einer entschiedenen Säure: der Ameisensäure unbedingt der Fall ist, so ist es natürlich, den Grund der verschiedenen Acidität bei der Benzoesäure und der mit ihr isomeren salicyligen Säure darin zu suchen, dass in ersterer Θ und Hd nahe beisammen, in letzterer hingegen mehr von einander entfernt stehen. Und endlich stehen die Körper, welche bei der Oxydation des Mannits entstehen, zu ihm genau in demselben Verhältnisse, wie die unter den gleichen Umständen entstehenden Derivate des Alkohols zu diesem. Denn hat man hier die Reihe: Alkohol C_2H_5Hd , Aldehyd $C_2H_4\Theta$, Essigsäure $C_2H_3(\Theta Hd)$, Oxalsäure $C_2(\Theta Hd)_2$, so entspricht ihr Glied für Glied die Reihe: Mannit $C_6H_8Hd_6$, Mannitzucker $C_6H_7Hd_5\Theta$, Mannitsäure $C_6H_6Hd_5(\Theta Hd)$, Zuckersäure $C_6H_4Hd_4(\Theta Hd)_2$. Wir geben daher dem Mannitzucker das Sch. 75 und der Zuckersäure Sch. 76.

Doch ist höchst wahrscheinlich die Constitution anderer Zuckerarten von der empirischen Formel $C_6H_{12}\Theta_6$ eine andere, und zwar die eines Alkoholes mit dem unvollstelligen Kerne C_6^{xii} — Sch. 75 b — während einige andere ätherartig, aus zwei Zuckeralkoholmolekülen gepaart zu sein scheinen. So z. B. der Rohrzucker $C_{12}H_{22}\Theta_{11}$. — Die zahlreichen Isomeren der Zuckerarten sind nach Früherem leicht erklärlich. Was aber die Drehung der Polarisationssebene betrifft, welche den meisten Zuckerarten eigenthümlich ist, so haben die Mathematiker, namentlich neuerlichst Briot, mit grosser Wahrscheinlichkeit eine schraubenförmige Anordnung der constituirenden Atome eines Moleküls als Grund dieser Erscheinung aufgestellt. Es braucht kaum

bemerkt zu werden, wie leicht unsere Construction einer solchen Anordnung zugänglich ist, und wie schwer andererseits die Aufgabe wäre, für bestimmte Fälle die richtige Anordnung nachzuweisen. —

Mehrbasische Säuren.

Zu den Derivaten der Bernsteinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_2$ Sch. 77 gehören auch die Aepfelsäure $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5$, als Monoxy-bernteinsäure $\text{C}_4\text{H}_3\text{Hd}(\text{OH})_2$ Sch. 78, und die Weinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, als Dioxy-Bernsteinsäure $\text{C}_4\text{H}_2\text{Hd}_2(\text{OH})_2$ Sch. 79. Beide enthalten also, wie die Milchsäure, auch Alkohol-Hd, und vermögen demnach mit anderen Säuren ätherartige Combinationen einzugehen. Bis jetzt kennt man bloss die benzoësaure Weinsäure oder Benzoweinsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Beim Erhitzen verliert die Aepfelsäure die Aufsatzelemente H und Hd = H_2O , der Kern C_4^{I} geht in einen unvollstelligen C_4^{viii} über, und man erhält eine zweibasische Säure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_2(\text{OH})_2$ Sch. 80. Bekanntlich gibt es zwei isomere Säuren, denen diese Formel zukommt; die Maleïnsäure und die Fumarsäure. Dieselben sind offenbar isomer im engeren Sinne, und also für jetzt nicht mit Bestimmtheit im Schema zu trennen.

In derselben Beziehung, wie diese beiden Säuren zur Bernsteinsäure, stehen die drei isomeren Säuren: Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure = $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ zur Pyroweinsäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. —

Bei der Destillation der Weinsäure tritt eine tiefer gehende Zersetzung ein. Dieselbe lässt sich sehr einfach erklären, wenn man zwei Stadien des Processes unterscheidet. Im ersten Stadium verhält sich die Weinsäure ähnlich der Aepfelsäure: H_2O geht fort, und eine Säure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$, mit dem unvollstelligen Kerne C_4^{viii} wird gebildet: Tartrelsäure Sch. 81. Im zweiten Stadium wird die nicht flüchtige Tartrelsäure nach Art der einbasischen Säuren unter Ausscheidung von CO_2 zersetzt. Wie die Essigsäure in Sumpfgas und Kohlensäure zerfällt, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$, so die Tartrelsäure nach der Gleichung $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 + \text{CO}_2$. Der Unterschied besteht nur darin, dass sich der Molekularrest $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ Sch. 82 im *statu nascenti* verdoppelt; es entsteht so die Pyrotraubensäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ Sch. 83. Sie enthält den Kern C_6^{iii} , dem nur zwei Stellen fehlen, indem die beiden H, welche bei der Verschmelzung hätten frei werden sollen, durch ihr Verbleiben eine partielle Vervollständigung bewirkten. Nach der glänzenden Entdeckung Kekulé's über die Bildung der Bernsteinsäure aus Fumarsäure, lässt sich durch Einwirkung von Wasserstoff auf Pyrotraubensäure eine Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$, homolog mit der Weinsäure, erwarten. —

Die bei der Destillation der Weinsäure vorzugsweise entstehende Pyroweinsäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ Sch. 84 kann man sich aus der zuerst erzeugten Pyrotraubensäure durch eine Wiederholung des letzteren Stadiums der Zersetzung hervorgegangen denken, nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = \text{CO}_2 + \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. In der That geht auch die Pyrotraubensäure bei der Destillation für sich unter Kohlensäureentwicklung

in Pyroweinsäure über. — Eine andere Gruppierung der Aufsatzelemente auf C_5 kann dabei leicht eintreten. In demselben Verhältnisse wie die Fumarsäure zur Aepfelsäure, steht die Aconitsäure zur Citronensäure. Die Citronensäure $C_6H_8O_7$ ist als eine entschieden dreibasische Säure $= C_6H_4Hd(\Theta Hd)_3$ Sch. 85; sie gibt beim Erhitzen unter Wasserverlust Aconitsäure $C_6H_6O_6 = C_6H_3(\Theta Hd)_3$ Schema 86.

Eine ähnliche Zersetzung wie die Aconitsäure, welche beim Destilliren die zweibasische Citraconsäure $C_5H_3O_4$ liefert, erleidet die ebenfalls dreibasische Meconsäure $C_7H_4O_7$. Sie enthält einen unvollstelligen Kern C_7^{II} und hat die Constitution $C_7H\Theta(\Theta Hd)_3$. Beim Erhitzen gibt sie die zweibasische Komensäure, nach der Gleichung $C_7H_4O_7 - C\Theta_2 = C_6H_4O_5 = C_6H_2\Theta''(\Theta Hd)_2$. Diese gibt wieder bei stärkerem Erhitzen die einbasische Pyromekonsäure, nach der Gleichung $C_6H_4O_5 - C\Theta_2 = C_5H_4O_3 = C_5H_3\Theta(\Theta Hd)$. —

Es gibt drei, ihrer Constitution nach sehr verschiedene Säuren, von der Zusammensetzung $C_4H_4O_3$. Die erste ist die Butyl-Lactinsäure, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Amylglycol, oder bei der des Silberoxydes auf Brombuttersäure entsteht. Sie ist also eine Oxybuttersäure, homolog mit der Milchsäure, und mehr noch als diese der Isomerie im engeren Sinne zugänglich. Auch die eben erwähnten zwei Darstellungsarten sollen nicht ganz identische Produkte liefern. Ihr Schema ist 87. Die zweite, die Methoxacetsäure von Heintz, wurde von diesem beim Zusammenbringen von Chloressigsäure mit Natriumäthylat erhalten. Sie ist demnach eine Aethylglycolsäure, und hat das Schema 88.

Die dritte „Acetonsäure“ endlich, wurde von Städeler durch gleichzeitige Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aceton erhalten, und sehr richtig der unter gleichen Verhältnissen aus dem Bittermandelöl entstehenden Mandelsäure an die Seite gestellt. Sie ist Aceton-Ameisensäure und ihr Schema 89.

Die mit der Aepfelsäure isomere Paraäpfelsäure $C_4H_6O_5$, welche Heintz neben seiner Aethoxacetsäure erhielt, enthält offenbar zwei Kerne C_4^{VI} , und ist eine verdoppelte Glycolsäure Sch. 90. Die von Wurtz beobachtete Bildung derselben durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diäthylenalkohol harmonirt vollkommen mit dieser Auffassungsweise. —

Die einbasischen Säuren können ihre Moleküle durch Paarung unter Elimination von $H_2\Theta$ verdoppeln, wodurch die sogenannten Anhydride entstehen. Das Anhydrid verhält sich zu der Säure wie der Aether zu seinem Alkohol. So das Buttersäure-Anhydrid $C_8H_{14}O_3$ Schema 91.

Die zweibasischen Säuren verdoppeln ihr Molekül auf dieselbe Weise, da sie aber den Säureaufsatz (ΘHd) doppelt enthalten, so findet auch zwischen beiden Molekülen eine doppelte Paarung mit Elimination von zwei $H_2\Theta$ statt. Schema 92 veranschaulicht die Constitution des Bernsteinsäure-Anhydrids $2C_4H_4O_3$. Der blosse Anblick der Schemata beider Anhydride gibt Aufklärung, warum Anhydride gemischter einbasischer Säuren darzustellen so leicht gelingt, während dies bei den zweibasischen Säuren nur sehr selten möglich sein könnte. —

Stickstoff.

Ammoniak.

Ausser den bereits erwähnten Aufsatzelementen: N , NH , NH_2 , $N\Theta$ und $N\Theta_2$, tritt der Stickstoff noch in zwei Molekularcomplexen in den organischen Verbindungen auf: als Salpetersäure $NH\Theta_3$ und als Ammoniak NH_3 .

Die Salpetersäure verhält sich ganz so wie eine starke einbasische organische Säure. — Wie diese paart sie sich mit den Alkoholen, unter Elimination von $H_2\Theta$, zu zusammengesetzten Aetherarten; wie diese, bildet sie, ohne Elimination, mit den organischen Basen Sauerstoffsalze. —

Dagegen tritt das Ammoniak ohne Elimination, also durch Verkettung, in organische Verbindungen ein, und bildet so — da der zweite Körper meist eine Säure ist — eine grosse Reihe sogenannter Ammoniaksalze. Die Aufstellung des Schema für die Ammoniaksalze bietet eigenthümliche Schwierigkeiten. Denn, nach der Lehre von der Verkettung, dient hierbei ein mehrstelliges Atom als Bindeglied. Auf dieser Grundlage lässt sich z. B. dem Ameisensauren Ammoniak $CNH_5\Theta_2$ nur das Schema 93 oder 94 beilegen, je nachdem man Θ oder C als Bindeglied wählt. Beide führen aber zu fehlerhaften Consequenzen, denn nach beiden wäre das blausaure Ammoniak CN_2H_4 auf das Schema 95 zu beziehen, welches, wie sich später zeigen wird, eher einer Base, mit dem Harnstoff und Guanidin verwandt, zugehören müsste, und welche sich wohl mit Säuren zu Salzen verbinden, in keinem Falle aber damit Blausäure entwickeln würde. Und vor Allem lassen sich im Ameisensauren und im blausauren Salze bis 4 H durch Methyl, Aethyl und dergleichen ersetzen, ohne dass Kerne mit höherem Kohlenstoffgehalte entstünden, was bei 93 und 95 nicht zu vermeiden wäre. Bei 94 aber wäre bei der Zersetzung des vierfach äthylirten Ameisensauren Ammoniaks durch Schwefelsäure zweifach äthylirtes Ammoniak und zweifach äthylirtes Formoglycerin, als die wahrscheinlichen Produkte, in keinem Falle aber vierfach äthylirtes schwefelsaures Ammoniak und Ameisensäure zu erwarten. — Nach allem diesen werden wir die Verknüpfung durch ein mehrstelliges Atom bei den Ammoniaksalzen aufgeben, und dafür zwei einstellige, also H_2 , benützen müssen. Wir haben da die Wahl zwischen Sch. 96 und Sch. 97 für das Ameisensaure Ammoniak. Da sich Sch. 96 bei der Cyansäure, der Pikrinsäure u. dgl. nicht verwenden lässt, so ziehen wir Sch. 97 vor, und haben nur zu sehen, ob damit die oben angedeuteten Klippen zu vermeiden sind. Für das blausaure Ammoniak erhalten wir dann das Sch. 98. Aus ihm ersieht man jedenfalls die Möglichkeit, wie man bei der Zersetzung durch eine Säure wieder Blausäure und Ammoniak erhalten könne, ohne eine verwickelte Umsetzung der Atome zu postuliren. Ganz analog ist das Sch. 99 für das salzsaure Ammoniak NH_4Cl . Auch die methyilirten Verbindungen geben mit dieser Supposition acceptable Formen.

So z. B. das Dimethylamin C_2NH_7 Sch. 100, das Trimethylamin C_3NH_9 Sch. 101, das dem Ammoniumoxydhydrat $NH_5\Theta$ Sch. 102 entsprechende Tetramethyl-Ammonium-

oxydhydrat $\text{C}_4\text{NH}_{13}\Theta$ Sch. 103, und von Salzen: das Tetramethyl-Ammoniumchlorid $\text{C}_4\text{NH}_{12}\text{Cl}$ Sch. 104, das Ameisensaure Trimethylamin $\text{C}_4\text{NH}_{11}\Theta_2$ Sch. 105, und endlich das Ameisensaure Tetramethyl-Ammoniumoxyd $\text{C}_5\text{NH}_{13}\Theta_2$ Sch. 106.

Wie man aus dem Anblick des Schema eines Ammoniaksalzes, z. B. des essigsauren Ammoniaks $\text{C}_2\text{NH}_7\Theta_2$ Sch. 107 sieht, bietet ein solches noch Raum für ein zweites Aequivalent einer Säure, das unter denselben Verhältnissen wie das erste, in die Verbindung eintreten kann. Dies geschieht nun zwar unter günstigen Bedingungen; am ehesten wenn beide Säureäquivalente identisch sind, wie das zweifach essigsaure Ammoniak $\text{C}_4\text{NH}_{11}\Theta_4$ Sch. 108 und das sogenannte vierfach oxalsaure Ammoniak $\text{C}_4\text{NH}_7\Theta_6$ Sch. 109 beweisen, allein gewöhnlich entsteht ein solches complicirtes Produkt nicht. Es vereinigt sich dabei fast immer das Ammoniak nur mit der einen Säure — der stärkeren, wie man zu sagen pflegt, wobei man aber eben diesen Vorgang zum Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Stärke nimmt. Diese Leichtigkeit, womit das Ammoniak aus der Verbindung mit einer Säure scheidet, um eine ähnliche Verbindung mit einer anderen einzugehen, und damit harmonirend, wie es selbst wieder von anderen stärkeren Basen, z. B. dem Aethylamin, aus seinen Salzen verdrängt wird, und die schwächeren z. B. Anilin selbst verdrängt, bildet den eigentlichen Charakter eines Salzes; denn kein Paarling — wie z. B. Methyl, Allyl, Phenyl in den zusammengesetzten Aethern, oder in den substituirtten Basen, Methylamin, Methyleonin u. dgl. — und kein Aufsatz — wie z. B. Cl im Chloroform, Ad im Harnstoff, lässt sich mit ähnlicher Leichtigkeit von einem Molekül auf ein anderes übertragen, oder durch die sogenannte Wahlverwandtschaft austauschen. In den Ammoniaksalzen, und wie wir im Verlaufe nachzuweisen suchen werden, in den Salzen der organischen Basen überhaupt, ist dieser mobile Charakter, den man mit dem Namen des metaleptischen belegt hat, eng an die Verkettung zweier Molekulargruppen durch zwei einstellige Atome geknüpft. Sollte nicht auch für die Metallsalze etwas Aehnliches stattfinden?

Zu den Ammoniaksalzen müssen wir noch eine Reihe von Körpern rechnen, die man gewöhnlich nicht hieher zu rechnen pflegt, nämlich die Aldehydammoniake. Die Verbindung des gewöhnlichen Aldehydes mit Ammoniak $\text{C}_2\text{NH}_7\Theta$ entsteht, wie das essigsaure Ammoniak, durch die unmittelbare Vereinigung beider Moleküle; wie dieses wird es durch Säuren in ein Ammoniaksalz und in das andere Molekül, hier Aldehyd, zerlegt. Zwar gegen Alkalien verhalten sich beide Substanzen verschieden. Kalilauge bildet mit dem essigsauren Salze unter Ammoniakentwicklung essigsaures Kali, während es das Aldehydammoniak nicht angreift. Der Grund davon aber ist leicht einzusehen. Warum sollte das Kali diese Verbindung auflösen, da es sich mit keinem der beiden Bestandtheile zu verbinden vermag? Es ist derselbe Grund, welcher bewirkt, dass das Kali zwar sehr leicht den Essigäther, nicht aber den gewöhnlichen Aether zersetzt. Und wollte man dem Aldehydammoniak eine andere Formel geben, so böte sich nur noch $\text{C}_2\text{H}_4\text{AdHd}$ dar. Aber dies wäre die Formel eines

basischen Körpers, identisch oder isomer, mit Monoxäthylenamin, einer der neuen Basen von Wurtz. Es wäre schwer einzusehen, wie ein solcher Körper durch Säuren so leicht sich spalten, und gar schwer, wie dabei wieder Aldehyd entstehen sollte. Wir geben in Folge dieser Betrachtungen, dem Aldehydammoniak $\text{C}_2\text{NH}_7\Theta$ das Sch. 108. Die Frage, warum der Aldehyd mit dem Kali kein Salz bildet, bleibt freilich, leider mit vielen anderen naheliegenden, eine ungelöste. —

Uebrigens hat diese unsere Lösung durch die schönen Arbeiten von Schischkoff in der allernuesten Zeit viel an Wahrscheinlichkeit gewonnen; denn sein Binitroacetonitryl $\text{C}_2\text{N}_3\text{H}\Theta_4 = \text{C}_2\text{N}^{\text{III}}\text{H}(\text{X}_2)''$ hat dieselbe Constitution wie der Aldehyd $\text{C}_2\text{H}_4\Theta''$. Wie dort die Acidität von den elektronegativen Aufsatzelementen N_3 , so geht sie hier von dem elektronegativen Θ'' aus — und beide bilden gleich constituirte Ammoniaksalze. Schema 111 gibt ein Bild des Binitroacetonitryl-Ammoniaks $\text{C}_2\text{N}^{\text{III}}\text{X}_2\text{NH}_4$. Auch die Knallsäure $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4\Theta_2 = \text{C}_2\text{NXH}_2$ und Frankland's Dinitromethylsäure $\text{CN}_2\text{H}_4\Theta_2 = \text{CH}_2\text{XAd}$ gehören hieher. Die Fulminursäure ist wahrscheinlich hervorgegangen aus der Verkettung dreier Moleküle Knallsäure, ähnlich wie die Cyanursäure aus der Cyansäure $\text{C}_6\text{N}_6\text{H}_6\Theta_6 = \text{C}_6\text{N}_3^{\text{III}}\text{X}_3\text{H}_6$.

Amidverbindungen.

Diejenigen Moleküle, welche unter ihren Aufsatzelementen ein oder mehrere Ad enthalten, bilden die Classe der organischen Basen im engeren Sinne. Wir sagen im engeren Sinne, weil man in neuerer Zeit organische Verbindungen hergestellt hat, die ihren entschiedenen basischen Charakter nicht dem Stickstoff, sondern dem Phosphor, Arsen, Antimon und anderen Metallen verdanken. Diese Amidverbindungen vereinigen sich mit den Säuren, ganz auf die Weise des Ammoniaks, zu Salzen. Im Allgemeinen vermag ein Molekül bei diesem Vorgange so viele Säureäquivalente aufzunehmen, als es Ad enthält. Es findet also bei den organischen Basen dasselbe Verhältniss statt, wie bei den Alkoholen in Betreff der Hd, und wie bei den Säuren in Betreff der Doppel-Aufsatzelemente ($\Theta''\text{Hd}$). Doch gilt dies nur von jenen Molekülen, welche ausser Ad nur noch H, Hd, Id und N im Aufsatz enthalten. Die elektronegativen Aufsatzelemente Θ , X, N Θ , N Θ , Cl, Br, J beeinträchtigen den basischen Charakter mehr, minder, wobei es nicht nur auf die relative Menge dieser elektronegativen Potenzen, sondern offenbar auch auf ihre Stellung zu den Ad ankommt. So ist das Anilin $\text{C}_6^{\text{VI}}\text{NH}_7 = \text{C}_6^{\text{VI}}\text{H}_5\text{Ad}$ eine entschiedene Base, das Chloranilin $\text{C}_6\text{NH}_6\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{ClAd}$ und das Nitroanilin $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_6\Theta_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{XAd}$ sind sehr schwache Basen, das Trichloranilin $= \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{Ad}$, das Tinitroanilin $\text{C}_6\text{H}_2\text{X}_3\text{Ad}$ sind gar nicht mehr basisch, und bilden keine Salze. Daher kommt es, dass die Amidverbindungen, wenn sie mehrere Ad enthalten, selten für jedes Ad ein Äquivalent Säure aufnehmen. Oft mag auch die ungünstige Gruppierung der Ad auf einem Kerne selber, und der die Basicität herabmindernde Einfluss der bereits eingetretenen Säureäquivalente schuld sein, dass es nicht gelingt, die erwartete höchste Zahl von Säuremolekülen einzuverleiben.

Da der Zusammenhang zwischen Säure und Base ein loserer ist, als zwischen Säure und Alkoholradikal in den zusammengesetzten Aetherarten, und da diese Paarung überhaupt nicht auf einen so entschiedenen Gegensatz der chemischen Natur der Componenten beruht, so ist es begreiflich, dass bei letzteren solche Beschränkungen des Paarungsvermögens nicht so sehr sich bemerklich machen können. —

Als Prototype der wichtigsten Gruppen einfacher organischer Amidbasen führen wir hier an: das Methylamin $\text{C}\text{NH}_3 = \text{C}\text{H}_3\text{Ad}$ Sch. 112, das Vinylamin $\text{C}_2^{\text{v}}\text{NH}_3 = \text{C}_2^{\text{v}}\text{H}_3\text{Ad}$ Sch. 113. Das dem Vinylamin homologe $\text{C}_3^{\text{v}}\text{NH}_3 = \text{C}_3^{\text{v}}\text{H}_5\text{Ad}$ hat, nach früher Erörtertem, jedenfalls zwei isomere Modificationen: das Propylenamin Sch. 114 und das Allylamin Sch. 115.

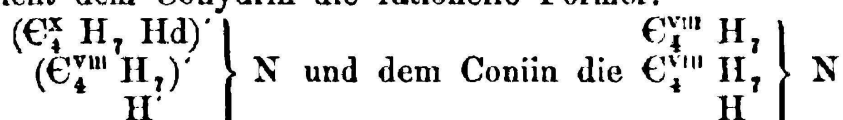
Ferner das Oxäthylenamin von Wurtz $\text{C}_2\text{NH}_2\Theta = \text{C}_2\text{H}_4\text{HdAd}$ Sch. 116, also ein Alkoholamin — das Acetamid — Acetamin — $\text{C}_2\text{NH}_3\Theta = \text{C}_2\text{H}_3\Theta\text{Ad}$ Sch. 117 und das Glycocol $\text{C}_2\text{NH}_3\Theta_2 = \text{C}_2\text{H}_2(\Theta\text{Hd})\text{Ad}$ Sch. 118, also Amidoessigsäure oder Glycolaminsäure — sämtlich einsäurige Basen.

Von zweisäurigen Basen einfacher Construction führen wir hier bloss an: das Aethylendiamin $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_4\text{Ad}_2$ Sch. 119, und das Acediamin $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_3\text{IdAd}$ Sch. 120.

Jedes Ad eines Moleküles bietet noch zwei Stellen zur Paarung mit anderen Molekülen, und oft noch eine dritte zur Verkettung mit einem elektronegativen Körper, oder mit $\text{H}_2\Theta$, unter Uebergang in den Ammoniumtypus, dar. Da man bei den Basen gewöhnlich den Stickstoff als Kern betrachtet, so erscheinen die Paarlinge als Aufsätze des Stickstoffes, und die Basen selber als substituirte Ammoniak und Ammoniumoxyhydrate. Wenn man bedenkt, dass die Kerne oft noch ausser Ad Hd als Paarung vermittelnden Aufsatz tragen, so sieht man eine unabsehbare Menge möglicher Basen selbst der einfachsten Kerne vor sich, deren Moleküle die durch Paarung verbundenen Atomcomplexe in mannichfacher Verwebung vereinigen können. A. W. Hofmann, dem wir vor Allen die Ergründung dieser Verhältnisse verdanken, hat noch neuerdings interessante Proben solcher complicirter Basen veröffentlicht. — In den gleichfalls ziemlich complicirten Basen, welche Wurtz neben dem oben angeführten Oxäthylenamin durch die Einwirkung des Aethylenoxyds auf Ammoniak erhielt, sind die Kerne, wenigstens zum Theil, durch Vermittlung von Θ'' mit einander verbunden. Wäre dies durchgehends der Fall, so hätten wir in diesen Basen die Amide des Diäthylen-, Triäthylen- bis Heptäthylenalkoholes vor uns. Doch existiren gewiss eine grosse Anzahl von isomeren Verbindungen, die sich wohl alle darstellen und auch durch das Verhalten zu Jodäthyl, salpetriger Säure u. dgl. werden von einander unterscheiden lassen. Zur Veranschaulichung geben wir bloss die graphische Darstellung der drei isomeren Modificationen des Tri-oxy-äthylenamin $\text{C}_6\text{NH}_{15}\Theta_3$. Im Schema 121 sind die drei Kerne C_2^{v} durch N verbunden, im Schema 122 durch Θ und im Schema 123 theils durch N, theils durch Θ .

Wichtiger als das Studium dieser complicirten Substanzen, die unter den von der Natur hervorgebrachten keine Ebenbilder haben, ist eine Untersuchung Hofmann's über das Verhalten seiner Phos-

phorbase $[\text{C}_2 \text{H}_5 \Theta (\text{C}_2 \text{H}_5)_3] \text{P} \Theta \text{H}$. Diese enthält den Alkoholrest $\text{C}_2 \text{H}_5 \Theta$ und gehört in dieser Beziehung offenbar mit den eben erwähnten Basen von Wurtz und Strecker's Cholin $\text{C}_5 \text{NH}_{13}$ in eine Classe. Das Merkwürdige aber ist, dass sie durch Erhitzen $\text{H}_2 \Theta$ verliert und in eine Vinylverbindung übergeht, deren Chlorid er $[\text{C}_2'''' \text{H}_3]' (\text{C}_2 \text{H}_5)_3] \text{P} \text{Cl}$ zusammengesetzt fand. Wer erinnert sich hierbei nicht an die ganz gleiche Umwandlung, welche das Conydrin $\text{C}_8 \text{NH}_{17} \Theta$ erfährt, das nach dem Entdecker Wertheim ebenfalls unter Elimination von $\text{H}_2 \text{O}$ in Coniin $\text{C}_8 \text{NH}_{15}$ übergeht. Sollte daher nicht dem Conydrin die rationelle Formel:



beizulegen, und ersteres als Butiryl-Butyl-alkoholamin, letzteres als Di-butirylamin zu bezeichnen sein, zumal bei der Oxydation Buttersäure entsteht? Interessant wäre es, zu untersuchen, ob nicht die Basen von Wurtz und Strecker eine ähnliche Metamorphose erleiden würden. — Für das Eindringen in die Constitution der natürlichen Basen fehlt uns vorzüglich die Kenntniss der darin enthaltenen Kerne. Die Behandlung mit Kalilauge scheint nach Strecker's Arbeit über das Piperin in dieser Beziehung mehr zu leisten, als die Behandlung mit Jodäthyl; denn da das N auf einem Kerne nicht immer eine Stelle, sondern manchmal, als Id auch zwei, und sogar drei Stellen als N''' besetzen kann, so gibt die Kenntniss der Anzahl noch substitutionsfähiger H nur einen unsicheren Anhalt für die Beurtheilung. — Besonders schmerzlich vermisst man die Kenntniss der Kerne in den Molekülen der Blutbilder. So weit die vorliegenden Thatsachen einen Einblick gestatten, scheint die Constitution dieser wichtigsten Substanzen der gesamten Chemie weit einfacher als man bisher annahm. Lieberkühn fand für die Barytverbindung des Ei-albumins die empirische Formel $\text{BaH}\Theta, \text{C}_{72} \text{N}_{18} \text{H}_{112} \Theta_{22} \text{S}$. Dies gibt für das Albumin selbst; $\text{C}_{72} \text{N}_{18} \text{H}_{114} \Theta_{23} \text{S}$, womit die Analysen von Liebig, Wurtz, Cahours, Lieberkühn (Mulder bis auf niedrigeren Schwefelgehalt) u. A. sehr nahe übereinstimmen, wenn man annimmt, dass beim Trocknen des Albumins bei 120° bis 140° $\text{H}_2 \Theta$ fortging. Die Pollenz des Aufsatzes $\text{N}_{18} \text{H}_{114} \Theta_{23} \text{S}$ beträgt 216. Die des Kernes schwankt zwischen 228 und 146, je nachdem man alle C vereinzelt, oder aber alle zu einem einzigen: C_{72} vereinigt annimmt. Gewiss ist in der Wirklichkeit keiner dieser extremen Fälle gültig. Doch liegt die Wahrheit ohne Zweifel näher an der letzteren Grenze. Durch Einwirkung von Säuren hat man aus Albumin Leucin erhalten, daher hält dasselbe jedenfalls einen Kern von wenigstens 6 C. Mayer hat durch Behandeln des Albumins mit Salzsäure einen, wenn nicht mit dem Chondrin identischen, doch mit diesem nahe verwandten Körper dargestellt. Andererseits haben Gerhardt, und neuerlich Boedeker und Fischer gezeigt, dass man durch Kochen des Chondrins mit verdünnter Schwefelsäure eine Zuckerart erhält, was ebenfalls auf einen Kern C_6 in diesen Substanzen hinweist. Endlich haben P. Thenard, Schoonbrodt, Boedeker und Struckman durch die Einwirkung von Ammoniak auf Zucker stick-

stoffhaltige, proteinartige Producte erhalten. Die letzteren Chemiker geben den von ihnen analysirten Körpern die Formel: $C_{12}N_3H_{17}\Theta_{41}$. Lässt man ein halbes Aequivalent Wasser weg, so gelangt man zur empirischen Formel: $C_{12}N_3H_{17}\Theta_4$. Als Derivat eines Zuckers hält die Substanz zwei Kerne C_6^{xii} . Ihre Pollenzgleichungen sind daher:

$$P.C_{12} = 2P.C_6 = 24; P.N_3H_{17}\Theta_4 = 34 \text{ Exp} = \frac{34-24}{2} = 5.$$

Nehmen wir an, dass beide C_6 durch N verbunden sind, so erhalten wir für den Körper die Formel: $[C_6 + C_6]^{xiv}(N_2Id)^{viii}(H_{12})^{xii}(Hd_4)^{iv}$.

Sehen wir, ob sich die Albuminformel nicht in Theile mit C_{12} zertheilen lässt, so finden wir, wenn wir einstweilen das eine S als Θ gelten lassen, $C_{72}N_{18}H_{114}\Theta_{24} = 6 [C_{12}N_3H_{19}\Theta_4]$. Die Pollenz des Aufsatzes ist $= 36$, also $\text{Exp} = \frac{36-24}{2} = 6$, und die

Formel eines solchen Fragmentes $= [C_6 + C_6]^{xxiv}(N''Id_2)^{vii}H_{13}^{xiii}(Hd_4)^{iv}$. — Die nahe Uebereinstimmung der beiden Formeln ist so frappant, dass es mehr als ein müßiges Phantasiespiel zu sein scheint, wenn wir dieser Spur weiter folgen. Das Albuminmolekül erscheint dann als eine Aneinanderreihung von sechs Atomgruppen, deren Kerne man am wahrscheinlichsten durch N verknüpft annehmen wird. In der einen Atomgruppe wird man statt eines Hd ein (NS)' im Aufsatze anzunehmen haben. Weniger wahrscheinlich (SH)' — hält doch das Albumin den Schwefel hartnäckig fest, und so zu sagen latent; erscheint doch im Speichel Schwefelecyankalium, und Zucker im Blute! — —

Imidverbindungen.

Imidverbindungen, in welchen N auf einem Kerne zwei Stellen besetzt, sind überhaupt selten. Merkwürdig ist das Paarungsbestreben des Imides. Es sind wenige Fälle bekannt, wo das H des Id $= NII$ nicht durch einen einstelligen Atomcomplex ersetzt wäre. Häufig tritt daher bei der Darstellung solcher Imidverbindungen Verkettung zweier Moleküle ein. So auffallend consequent bei den zahlreichen Körpern, welche Griess durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidverbindungen in alkoholischer oder ätherischer Lösung erhielt. Z. B. hat Anilin C_6NH_7 den Kern C_6^{vi} und die Formel: C_6H_5Ad . Griess hat nun den Körper $C_{12}N_4H_8$ dargestellt, und seine Constitution durch die Formel: $\left\{ \begin{matrix} C_6H_4N'' \\ C_6H_4N''' \end{matrix} \right\} N_2$ angedeutet. Hier werden jedenfalls die beiden Anilinmoleküle durch die gestrichelten N zusammengehalten, von denen das eine auf dem ersten Kerne zwei Stellen besetzt hat und eine Stelle auf dem zweiten; das andere ebenso, nur in umgekehrter Reihenfolge der Kerne. Freilich könnte man sämtliche Säureamide, worin wir oben das Hd des säuernden ($\Theta''Id$) durch Ad ersetzt annahmen, als Imidverbindungen auffassen, und ohne Aenderung der Pollenz statt ($\Theta''Ad$) ($Hd'Id''$) einführen, wie Sch. 124 für das Acetamid $C_2NH_3\Theta = C_2H_3(IdId)''$ andeutet. Aber wir halten aus dem angeführten Grunde der Seltenheit eines unzweifelhaften Id mit nicht substituirtem Wasserstoffe die erstere Auffassung aufrecht, mit der einschränkenden Bemerkung, dass wohl in einzelnen

Fällen eine besondere Stellung der Atome einer Säure für ihr Amid die letztere Anordnung bedingen konnte. Das Oxamid oder Oxamin — $C_2 N_2 H_4 \Theta_2 = C_2 (\Theta Ad)_2$ Sch. 125 — hat zwei äthylirte Derivate von der Zusammensetzung $C_6 N_2 H_{12} \Theta_2$. Die erste Modification wurde von Wurtz durch Einwirkung von Aethylamin auf Oxaläther erhalten, und zerfällt mit Kali in zwei Moleküle Aethylamin und Oxalsäure, während die zweite von Hofmann aus der Reaction des Ammoniak auf dreifach äthylirte Oxaminsäure erhaltene, mit Kali behandelt, in ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Diäthylamin zerfällt. Daher geben wir dem ersteren das Schema 126 und dem letzteren das Schema 127. Durch die partielle Amidirung einer echten zweibasischen Säure entsteht eine einbasische Aminsäure, als deren Typus die Oxaminsäure $C_2 NH_3 \Theta_2 = C_2 (\Theta Ad)^+ (\Theta Hd)^-$ anzusehen ist. Ihr Schema 129 bedarf eben so wenig einer Erörterung, wie das ihres Aethyläthers, des Oxamethans $C_4 NH_7 \Theta_3$ Sch. 130. Hofmann hat die dreifach äthylirte Oxaminsäure, das Diäthyl-oxaminsäure Aethyl $C_6 NH_{15} \Theta_3$, dargestellt, dessen Schema zu geben überflüssig ist. Ausserdem erwähnen wir noch das Aethylacetamid, $C_4 NH_5 \Theta$ Sch. 131, entstehend durch Einwirkung von Aethylamin auf Essigäther, und durch Kali in Aethylamin und Essigsäure zerfallend; — ferner das Diacetamid — Diacetamin — $C_4 NH_7 \Theta_2$ Sch. 132, und das Aethyldiacetamid $C_6 NH_{11} \Theta_2$, als nach den entwickelten Grundsätzen leicht construierbare Verbindungen. Von den Amiden der Milchsäure waren drei Arten zu erwarten, genau entsprechend den drei Aethern derselben. Die erste $C_3 NH_7 \Theta_2$ neutral, Sch. 133, die zweite $C_3 N_2 H_6 \Theta$ — Sch. 134 — noch nicht dargestellt, und die Lactaminsäure $C_3 NH_7 \Theta_2$ Sch. 135, identisch oder isomer mit dem Alanin, d. i. der Amidopropionsäure. Wurtz stellte ferner das Lactamethan $C_3 NH_{11} \Theta_2$ in zwei Modificationen dar, wovon die erste Sch. 136 mit Kali in Ammoniak und äthermilchsaures Kali zerfällt, die zweite Sch. 137 aber hierbei milchsaures Kali und Aethylamin gibt.

Nitryle.

In grosser Vollständigkeit liegen die Stickstoffderivate der Bernsteinsäure vor. Entsprechend ihrer rationellen Formel $C_4 H_4 (\Theta Hd)_2$ gibt sie die beiden Amidverbindungen $C_4 H_4 (\Theta Ad)_2$: das Succinamid — Succinamin — Sch. 138, und $C_4 H_4 \Theta Ad (\Theta Hd)$: die Succinaminsäure Sch. 139. Die letztere ist zwar nur in ihrer Silberverbindung bekannt, aber die Existenz einer Phenylsuccinaminsäure oder Succinanilsäure bürgt für die Richtigkeit dieser Auffassung jener Silberverbindung, die man sonst auch als ein Hydrat des gleich zu besprechenden Succinimids ansehen könnte. Allerneuestens hat Simpson das Succinnitryl $C_4 N_2 H_4$ identisch mit dem Cyanäthylen dargestellt, also eine Bernsteinsäure, worin beide $(\Theta Hd)^-$ durch das dreistellige N ersetzt sind. Sein Schema ist 140. Wird diese Substitution nur auf ein (ΘHd) beschränkt, so erhält man das Succinimid $C_4 NH_5 \Theta_2 = C_4 H_4 N^+ (\Theta Hd)^-$ Sch. 141, also eine Succinnitrylsäure. Die saure Reaction dieses Körpers, seine salzbildende Fähigkeit, die leichte Ueberführbarkeit in die Succinamin-

säure unter Aufnahme von $H_2\Theta$, welche auch aus unserem Schema erklärlich wird, spricht für die hier angenommene Constitution dieses Körpers, so wie der analogen Verbindungen. Schliesslich führen wir noch das Trisuccinamid an: $C_{12}N_2H_{12}\Theta_6$. Für dasselbe hat man $P.C_{12} = P.3C_4 = 30$, $P.N_2H_{12}\Theta_6 = 30$ und $Exp = 0$; also ist jedes Atom des Aufsatzes als selbstständiges Aufsatzelement anzusehen. Ferner ist noch zu bedenken, dass der Körper aus der Einwirkung von Chlorsuccinyl $C_4H_4\Theta_2Cl_2$ auf Silbersuccinimid erfolgt. Sein Schema ist 142. Es ist verwandt mit den Hydramiden.

Länger bekannt sind die Nitrile der einbasischen Säuren, und besonders dadurch von Interesse, dass sie mit den Cyanverbindungen von Kohlenwasserstoffen des um ein C niedrigeren Kernes identisch sind. So ist das Acetonitril C_2NH_3 identisch mit dem Cyanmethyl $CH_3Cy = C_2N''H_3$. Diese Körper sind durchaus nicht basischer Natur; das Nitril der Ameisensäure, der Cyanwasserstoff, ist sogar eine, freilich schwache, Säure. Das Crotonnitril und das Cyanallyl sollten nach dem Gesagten ebenfalls identisch sein; beide haben dieselbe Zusammensetzung C_4NH_3 und verhalten sich doch gegen Kali sehr verschieden. Während das Crotonnitril damit in Crotonsäure und Ammoniak zerfällt, liefert das Cyanallyl hiebei Ameisensäure und (wahrscheinlich) Allylalkohol. Aber das Crotonnitril muss, da die Crotonsäure der Acrylsäure homolog ist, als Vinyloacetonitril betrachtet werden, sein Schema ist 143, das Cyanallyl aber als Allyloformonitril oder Methylo-Vinyloformonitril, und sein Schema ist daher 144. Die dem letzteren entsprechende, mit der Crotonsäure isomere Säure zerfällt wahrscheinlich gleich beim Entstehen unter Aufnahme von $H_2\Theta$ in Ameisensäure und Allylalkohol nach der Gleichung: $C_4H_6\Theta_2 + H_2\Theta = CH_2\Theta_2 + C_3H_6\Theta$.

C y a n.

Ausgezeichnet durch ihr Paarungsvermögen sind unter den Stickstoffverbindungen die Cyanderivate. Die vorzüglichsten dieser Verbindungen sind: die Blausäure — Cyanwasserstoff; CN II Sch. 145, die Cyansäure: $CNH\Theta = CN''Hd$, Sch. 146, das Cyanamid: $CN_2H_2 = CN'''Ad$ Sch. 147, und das einfach und zweifach äthylirte Cyanamid: Aethylcyanamid $C_3N_2H_6$ Sch. 148 und Diäthylcyanamid $C_6N_2H_{10}$ Sch. 149.

Verdoppelt tritt das Cyanmolekül im freien Cyan C_2N_2 auf Sch. 150. Dieser Körper kann, wie Liebig zeigte, unmittelbar in Oxamid, also ein Molekül, das unzweifelhaft den Kern C_2 enthält, übergeführt werden. Wie der Cyanwasserstoff identisch ist mit Formonitril, so ist das Cyan selbst identisch mit Oxalsäurenitril, und homolog mit Simpsons Bernsteinsäurenitril.

Merkwürdiger noch sind jene Derivate, in welchen das Doppelatom CN verdreifach auftritt. Es ist in diesen Verbindungen ein Atomcomplex C_3N_3 Sch. 151 von der Pollenz 3 anzunehmen, den man Cyanur nennen, und mit Cyr bezeichnen kann. Der Cyanurwasserstoff: $CyrH_3$ ist für sich noch nicht dargestellt, wohl aber kennt man die substituirten Chlorverbindungen: $CyrCl_2H$ Sch. 152 und $CyrCl_3$ Sch. 153.

Von den Metallsalzen des dreibasischen Cyanurwasserstoffes kennt man eine grosse Anzahl; es scheint bei der Bildung derselben die merkwürdige Einschränkung zu gelten, das wenigstens ein H durch ein Metallatom von bestimmter Natur — meist der Eisengruppe angehörig — vertreten sein muss: Ferrocyanwasserstoff, gelbes Blutlaugensalz. Ausserdem gibt es noch Salze, in denen man ein Doppelcyanur annehmen kann: die Ferridcyanverbindungen.

Mit anderen Aufsatzelementen als H sind zahlreiche Verbindungen des Cyanurs bekannt, meist sehr stabile Moleküle. So vor allem die Cyanursäure $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3 = \text{Cyr Hd}_3$ Sch. 154, die bekannteste dreibasische Säure. Das Melamin $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ ist Cyanuramin Cyr Ad_3 Sch. 155 und entsteht aus dem Cyanamid Cy Ad durch Polymerisirung, wie die Cyanursäure $= \text{Cyr Hd}_3$ aus der Cyansäure $= \text{Cy Hd}$. Intermediär zwischen der Cyanursäure und dem Melamin liegen die Melanurensäure $\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_4\text{O}_2 = \text{Cyr Ad Hd}_2$ Sch. 156, und das Ammelin $= \text{C}_3\text{N}_5\text{H}_5\text{O} = \text{Cyr Ad}_2\text{Hd}$ Sch. 157. Ausserdem gehört hieher auch das Chloreycyanamid $\text{C}_3\text{N}_5\text{H}_4\text{Cl} = \text{Cyr Ad}_2\text{Cl}$ Sch. 158.

Zum Cyanursäure-Schema gibt es drei naheliegende isomere Modificationen Sch. 159, 160 und 161. — Die erste wäre das Schema einer bisher unbekannten zweibasischen Säure, die zweite könnte man der Cyanylsäure zuschreiben, die letzte aber mit vieler Wahrscheinlichkeit dem Cyamelid. —

Durch Paarung des Melamins mit dem Ammelin, unter Elimination von H_2O entsteht das Melam $\text{C}_6\text{N}_{11}\text{H}_9\text{O}_2$ Sch. 162. Die Mellonwasserstoffsäure hat die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{N}_{13}\text{H}_3$. Ihre Pollenzgleichungen sind: $\text{P. C}_9 = 36$; $\text{P. N}_{13}\text{H}_3 = 42$; $\text{Exp.} = \frac{42-36}{3} = 3$. Es sind daher alle drei H exponirt; und da unter den übrigen Aufsatzatomen, lauter N, eine Exposition nicht wohl möglich ist, so hat man Grund in diesem Körper nur C als Kern anzunehmen.

Schliesslich betrachten wir noch die Cyamelursäure $\text{C}_6\text{N}_7\text{H}_8\text{O}_3$, $\text{P. C}_6 = 24$; $\text{P. N}_7\text{H}_8\text{O}_3 = 39$; $\text{Exp.} = \frac{30-24}{3} = 3$, also $= \text{C}_6\text{N}_6\text{O}''\text{Ad Hd}$, allenfalls nach Sch. 163 und das Ammelid $\text{C}_8\text{N}_9\text{H}_9\text{O}_3$. Seine Pollenzgleichungen sind: $\text{P. C}_8 = 24$; $\text{P. N}_9\text{H}_9\text{O}_3 = 42$; $\text{Exp} = \frac{42-24}{2} = 9$, also seine rationelle Formel $= \text{Cyr}_2\text{Ad}_3\text{Hd}_3$. Will man hier nicht die Verbindung der beiden Cyanurradicale durch Verkettung von Ad in einem, mit Hd im zweiten herbeiführen, also das Ammelid zu einem Salze, cyanursaurem Melamin oder Melanurensaurem Ammelin machen, wogegen spricht, dass es von Säuren oder Basen nicht in diese Bestandtheile zersetzt wird, so muss man die Verkettung durch die Atome der beiden Radicale selbst bewerkstelligen. Dieses verkettete Radical ($\text{Cyr}_2^{\text{vii}}$) hat man auch in den oben erwähnten Ferridcyanverbindungen anzunehmen, wenn es sich herausstellen sollte, dass dort die Verknüpfungen beider Cyr nicht durch $(\text{Fe}_2)^{\text{viii}}$ bewerkstelligt wird.

Cyansäure.

Durch Einwirkung von Cyansäure auf Alkohol erhält man das Uräthan $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_7\text{O}_2$. Da es auch bei der Einwirkung des Ammoniaks auf kohlensaures Aethyl entsteht, so wurde es längst als carbaminsaures Aethyl erkannt. $\text{C}\Theta\text{Ad}$, $\Theta\text{C}_2\text{H}_5$ Sch. 164.

Zugleich entsteht aber, bei der ersten Darstellungsweise, auch die Aethylverbindung einer anderen Säure: der Allophansäure $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{O}_3$, welche im freien Zustande eben so wenig wie die Carbaminsäure existirt. Die Pollenz ihres Aufsatzes, $\text{N}_2\text{H}_4\text{O}_3$, ist 16, und kann — durch Exposition von 4H — nicht wohl weiter als auf 8 herabgemindert werden. Man hat also auch $\text{P.C}_2 = 8$, d. h. zwei Kerne C in der Allophansäure anzunehmen. Dies gibt das Sch. 165 oder 166.

Ersetzt man im allophansaurem Aethyl $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{O}_3$ ein Hd durch Ad, und den Alkoholrest $\text{C}_2\text{H}_5\Theta$ durch den Aldehydrest $\text{C}_2\text{H}\Theta$, so gelangt man zur Formel der Trigensäure $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_7\text{O}_2$, die wohl auch eine entsprechende Constitution hat. Das cyansaure Ammoniak $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4\Theta$ Sch. 167 erleidet von sich selbst eine Umsetzung der Atome, indem es in einen schwach basischen Körper, Carbamid oder Harnstoff, übergeht. Die rationelle Formel desselben ist entweder $\text{C}\Theta\text{Ad}_2$ Sch. 168, oder $\text{CId}^*\text{AdHd}_1$, Sch. 169. Die Zersetzung der äthylirten Harnstoffe beweist, dass in diesen die letztere Construction giltig ist. Aber, wie wir schon Oben bei den Säureamiden bemerkten, ist dies kein bindender Beweis für die allgemeine Formel. Hofmann hat zuerst auf leichte Differenzen der äthylirten Harnstoffe aufmerksam gemacht. Der Aethylharnstoff $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_6\Theta$ entstanden aus Ammoniak und cyansaurem Aethyl, hat das Sch. 170, und ist verschieden von dem durch die Einwirkung des Aethylamins auf Cyansäure hervorgegangenen Producte, dem das Schema 171 zukommt. Am genauesten kennt man solche Differenzen am zweifach äthylirten Aethylendiarnstoff $\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$. Die aus Diäthyl-Aethylendiamin und Cyansäure erhaltene Modification hat das Schema 172, und zerfällt mit Kali erhitzt, in Ammoniak und Diäthyl-Aethylendiamin, während die aus cyansaurem Aethyl und Aethylendiamin erhaltene Sch. 173, hierbei Aethylamin und Aethylendiamin liefert. — Vollhard. A. Hoffmann hat einen Harnstoff kennen gelehrt, in welchem alle 4H durch Aethyl ersetzt sind: den Teträthylharnstoff $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{20}\Theta$. Interessant sind noch jene Harnstoffe, in welchen ein H durch einen Aldehydrest ersetzt ist, z. B. der Acetylharnstoff $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_6\text{O}_2$ Sch. 174.

Der Harnstoff ist vermöge seines Ad eine Basis, und verbindet sich mit Säuren zu Salzen, z. B. der oxalsaure Harnstoff $\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_{10}\text{O}_6$ Sch. 175. Vermöge seines Hd kann es sich aber auch mit ihnen wie ein Alkohol zu Aetherarten verbinden, und auch mit manchen Metallen, z. B. Silberharnstoff $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{Ag}\Theta$.

Stickstoffoxyde.

Hinsichtlich der Grösse des Aequivalentes chemischer Verbindungen hat man durch die Erfahrung die allgemeine Regel gefunden, dass das Aequivalent einer Substanz im gasförmigen Zustand vier Volumina einnehme. Indem man nämlich $\text{O} = 8$ als Grundgrösse an-

nahm, hat man gefunden, dass z. B. der Dampf des Alkoholäquivalentes $= \text{C}_2 \text{H}_6 \text{O} = 46$ Gramm, denselben Raum einnehme, wie $\text{O}_4 = \text{O}_2 = 32$ Gramm Sauerstoff. Dieser Umstand, und mehr noch, die Condensationsverhältnisse bei der Bildung gewisser Verbindungen, haben die Nothwendigkeit dargethan, die Moleküle der einfachen Gase als Doppelatome anzusehen, und demnach z. B. O_2 , H_2 , N_2 , Cl_2 u. s. w. zu schreiben. Aus den beobachteten specifischen Gewichten folgen ferner für die gasartigen Stickstoffverbindungen folgende Aequivalente: Cyan $= \text{C}_2 \text{N}_2$, Ammoniak NH_3 , Stickoxydul $\text{N}_2 \text{O}$, Stickoxyd NO und Untersalpetersäure $\text{N}_2 \text{O}_2$.

Für die Moleküle NO und $\text{N}_2 \text{O}_2$ ist es nicht möglich die Pollenzbedingungen zu erfüllen. Diese bilden mit dem Kohlenoxyd CO die einzigen Ausnahmen. Alle anderen genau untersuchten Gase und Dämpfe fügen sich entweder unmittelbar dem Gesetze der Pollenz, oder die scheinbaren Ausnahmen lassen sich, wie beim Chlorammonium, durch eine veränderte Constitution in der Dampfform erklären. Beim Stickoxydul $\text{N}_2 \text{O}$ muss man, um der Pollenzbedingung zu genügen, annehmen, dass ein Atom N zum Theil durch das andere N besetzt sei, Sch. 176. Die salpetrige Säure $\text{N}_2 \text{O}_3$ fügt sich leichter Sch. 177. Nach diesem Princip der Besetzung eines Atomes durch ein gleichartiges, lässt sich nun auch das Wasserstoffhyperoxyd $\text{H}_2 \text{O}_2$ Sch. 178 construiren. Ersetzt man in ihm die beiden H durch das Radical Acetyl $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}$, so erhält man Brodie's Acetylhyperoxyd $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_4$ Sch. 179 b. Verwandt mit dem Acetylhyperoxyd ist Schützenberger's essigsäures Jodoxyd $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2 \text{J}$. Das Wasserstoffhyperoxyd ist gleichsam das verdoppelte Aufsatzelement Hydrid $\text{H}_2 \text{O}_2 = \text{Hd}_2$. Wie sich die Aufsatzelemente O, H, Cl bei ihrem Freiwerden aus Verbindungen zu Doppelatomen O_2 , H_2 , Cl_2 verdichten, so ist es auch beim Hydrid, z. B. bei der Electrolyse, manchmal der Fall. Das Hydrat der unterelddorigen Säure ist anzusehen als die vereinigten Aufsatzelemente Cl und Hd, $\text{HClO} = \text{ClHd}$, und die Salpetersäure $\text{NH}_4 \text{O}_3$ als XHd Sch. 179 a.

Dass für das freie Ozon, nach den Arbeiten von Andrews und Tait über das specifische Gewicht, und der von Tyndall über die geringe Diathermansie desselben, die Annahme eines grösseren Moleküls — wahrscheinlich O_3 — an Boden gewinnt, mag hier noch erwähnt werden. Auch die Möglichkeit eines Antozons, das aus einzelnen Atomen O bestünde, liesse sich, wenn auch nur als vorübergehende Erscheinung, namentlich bei der Bildung des Ozons, begreifen. Doch hat Schönbein sein Antozon bisher nicht frei, als Gas, beobachtet, sondern nur in Verbindungen angenommen, wo natürlich diese Auffassung keinen Sinn hat. Seine Antozonide, als deren Typus $\text{H}_2 \text{O}_2$ gelten kann, sind wahrscheinlich dadurch charakterisirt, dass der Sauerstoff in ihnen partiell durch Sauerstoff besetzt ist. Leider sind unter seinen Ozoniden, PbO , $\text{Cr}_2 \text{O}_3$, AgO , keine Verbindungen, deren Constitution halbwegs durchsichtig wäre. Vielleicht wird es sich herausstellen, dass Ozonide solche Substanzen sind, in denen das O eine Stelle frei hat. Dann müsste die Untersalpetersäure Sch. 180 ein entschiedenes Ozonid sein. Es ist mir nicht bekannt, ob Schönbein sie als solches ansieht.

Kern C_6^{VI} . Phenyl-Reihe.

Es gibt eine grosse Gruppe chemischer Verbindungen, welche verschiedene unvollstellige Kerne enthalten, die aber das Gemeinsame haben, dass ihnen allen acht Stellen zur Vollständigkeit fehlen. Man pflegt dieses ganze Gebiet mit der Bezeichnung „Gebiet der aromatischen Säuren“ zu umfassen. Der einfachste dieser Kerne ist C_6^{VI} . Die hieher gehörige Abtheilung jener grossen Gruppe bildet die Phenylreihe. Es ist schwer, sich von der Verbindungsweise der sechs Kohlenstoffatome dieses Kernes eine plausible Vorstellung zu bilden. Wohl wäre es das Einfachste, anzuknüpfen an unsere Construction der Kerne des Vinyls und Acetyls, und die linear geordneten 6C näher an einander zu rücken: die Unvollständigkeit so zu sagen durch eine Verdichtung des Kernes zu erklären. Man würde demnach für diesen Kern ein Schema wie 181 ungefähr erhalten. Dem steht nur entgegen, dass diese unvollstelligen Kerne bisher bei den zahllosen Experimenten, denen man derlei Substanzen unterwarf, niemals in einen vollstelligeren übergingen, namentlich nicht durch Wasserstoff im *statu nascenti* (nach Zinin's neuester Publication). Ferner bleibt es unter dieser Voraussetzung unerklärlich, warum die intermediären unvollstelligen Kerne, z. B. C_6^{VIII} , C_6^{X} u. dgl., ganz fehlen, oder nur in einzelnen, zum Theil zweifelhaften, Fällen vorkommen, während jene nicht nur in den Naturproducten angetroffen werden, sondern sich auch unter den mannigfachsten Verhältnissen künstlich erzeugen lassen, z. B. Einwirkung von Glühhitze auf Alkoholdampf. Unter diesen Umständen könnte man fast versucht sein, die Unvollständigkeit dieser Kerne nicht sowohl durch Verdichtung, als vielmehr durch Schichtung der Kohlenstoffatome zu erklären, und dem Kerne C_6^{VI} ungefähr das Schema 182 beizulegen. Dies wäre demnach der doppelte Allylkern, nach der Variante Sch. 68, und man könnte zugleich den Kern der Naphtalinreihe $\text{C}_{10}^{\text{VIII}}$, den einzigen unvollstelligen Kern von Bedeutung, dem nicht sechs Stellen fehlen [der Terpentinkern $\text{C}_{10}^{\text{XVI}}$ dürfte eher ähnlich dem Vinylkerne anzunehmen sein], als einen verdreifachten Allylkern, mehr dem Methylkern C auffassen, und ihm das Sch. 183 geben. Dies Naphtalin würde dann eine dem Toluol analoge Constitution erhalten, welches letzteres wir als Methylo-Benzol betrachten werden. Jedenfalls ist es nach dem bis jetzt Vorliegenden unmöglich, hierüber zu einem definitiven Resultat zu gelangen, und wir können unsere Entscheidung um so mehr *in suspenso* halten, als unsere Constructionen davon völlig unabhängig sind. Wir nehmen für den Kern C_6^{VI} das Symbol Sch. 184 an, und behandeln denselben ganz so, als ob er ein sechsstelliges Element wäre.

Das Benzol C_6H_6 Sch. 185 ist in der Phenylreihe, was das Sumpfgas CH_4 in der Methylreihe. Wie das letztere als Methylwasserstoff, so ist ersteres als Phenylwasserstoff anzusehen. Die Existenz eines isomeren Parabenzols erklärt sich leicht aus einer etwas veränderten Configuration des Kernes. Durch Ersetzung von 1, 2 oder 3 H im Benzol durch Hd erhält man drei Alkohole: den Phenylalkohol $\text{C}_6\text{H}_6\Theta = \text{C}_6\text{H}_5\text{Hd}$, den Phenylglycol $\text{C}_6\text{H}_6\Theta_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Hd}_2$ und das Phenylglycerin $\text{C}_6\text{H}_6\Theta_3 =$

$C_6H_3Hd_3$. Der erstere C_6H_3Hd Sch. 186 ist am genauesten untersucht; er zeigt, obwohl nicht sauer reagirend, doch das Verhalten einer schwachen Säure, und heisst desshalb auch Carbonsäure. Es ist dies um so auffallender, als der Alkohol eines anderen unvollstelligen Kernes, das Aethylenoxyd, das entgegengesetzte Verhalten zeigt, und von Wurtz geradezu als eine stickstofffreie organische Base beansprucht wird. Von gepaarten Verbindungen des Phenols erwähnen wir den Methyl-phenyläther [Anisol] C_7H_8O Sch. 187, und das benzoësaure Phenyl $C_7H_6O_2$, C_6H_4 . Aldehyd und einbasische Säure sind nicht bekannt.

Von dem Phenylglycol $C_6H_4Hd_2$, Sch. 188, kennt man zwei isomere Modificationen. Die erstere ist das Pyrocatechin; dasselbe ist wenig untersucht, von seinen gepaarten Verbindungen kennt man das zweifachessigsäure Pyrocatechin $C_{10}H_{12}O_4$, von Aldehyden u. s. w. gar nichts. Die zweite Modification ist das Hydrochinon. Von diesem kennt man umgekehrt keine gepaarte Verbindung, wohl aber einige andere Derivate. So das Chinon $C_6H_4O_2$, offenbar der Aldehyd = C_6H_3OHd Sch. 189, und, weniger sicher, die Chinonsäure $C_6H_4O_3$, wahrscheinlich eine Phenyl-lactinsäure $C_6H_2Hd(OHd)$ Sch. 190. Das grüne Hydrochinon $C_{12}H_{10}O_4$ ist ein verdoppeltes gepaartes weisses Hydrochinon (mit Elimination von 2H).

Das Phenylglycerin $C_6H_3Hd_3$ Sch. 191, ist unter dem Namen Pyrogallussäure bekannt. Wegen seiner grossen Veränderlichkeit kennt man nur wenige Derivate desselben.

Schon bei den früher betrachteten Aetherarten wurde die Bemerkung gemacht, dass die, kein Säureradical enthaltenden, sich wie Kohlenwasserstoffe verhalten müssen. Bei den Aethern des Phenyls tritt dies am auffallendsten hervor. So am Phenetol, d. i. Aethyl-phenyläther, $C_8H_{10}O$ Sch. 192. Man kennt den dazu gehörigen Alkohol $C_8H_{10}O_2$ Sch. 193, Anisalkohol, den Aldehyd Anysilwasserstoff $C_8H_8O_2$, Sch. 194, die einbasische Anissäure $C_8H_8O_3$ Sch. 195, und die dem Glycol analoge Amidoanissäure $C_8NH_9O_3$, Sch. 196.

Kern C_7^{VIII} . Benzyl-Reihe.

Die übrigen Kerne der oben erwähnten Gruppe: $C_7^{VIII}C_9^X$ u. s. w. enthalten sämmtlich, als näheren Bestandtheil, den Kern C_6^{VI} , da man durch Zersetzung ihrer Verbindungen gewöhnlich Glieder der Phenyl-Reihe, meist Benzol oder Phenol erhält. Wir betrachten daher den Kern C_7^{VIII} , als durch die Verschmelzung der beiden Kerne C_6^{VI} und C^{VIII} entstanden; ebenso C_8^X , aus C_6^{VI} und C_2^{VI} hervorgegangen, u. s. f.

Das Toluol C_7H_8 ist Benzylwasserstoff und hat das Schema 197.

Von seinen Alkoholen ist bekannt: der einfache Alkohol $C_7H_8O = C_7H_7Hd$, und der Benzylglycol $C_7H_8O_2 = C_7H_6Hd_2$.

Der erstere existirt in zwei isomeren Modificationen, und es ist hierbei möglich, den Grund ihrer Verschiedenheit in der Construction nachzuweisen.

Die erste, das Kressol, hat in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Phenol. Wir sehen es daher als diesem homolog, also als Methylophenylalkohol an, und geben ihm das Schema 198. Ganz verschieden davon, und unterschieden sich mehr den gewöhnlichen Alkoholen anschliessend, ist der Benzalkohol, den wir als Phenyl-Methylalkohol ansprechen, und schematisiren, nach Sch 199. Zu diesem letzteren gehört: als Aldehyd der Benzoylwasserstoff C_7H_6O , Sch. 200, die einbasische Benzoësäure $C_7H_6O_2 = C_7H_5(OH)O$, Sch. 201, das benzoësaure Anhydrid, $C_{14}H_{10}O_3$, Sch. 202, der Keton $C_{13}H_{10}O = \text{Phenyl-benzoylwasserstoff}$ oder Benzon, Sch. 203, und die Aetherarten: Benzoësaures Phenyl $C_7H_6O_2 \cdot C_6H_5$, Sch. 204, und benzoësaures Benzyl $= C_7H_6O_2 \cdot C_7H_7$, Sch. 205. Es findet also zwischen Kressol und Benzalkohol dasselbe Verhältniss statt, wie zwischen Propylenoxyd und Allylalkohol.

Verdrängt man im Benzoylwasserstoff C_7H_6O , O'' durch Cl_2 , so erhält man das Chlorobenzol C_7H_5Cl . Durch Einwirkung von Aethylnatrium auf diesen Körper, erhält man Diäthylbenzylglycol $= C_{11}H_{10}O_2$, Sch. 206. Den freien Glycol, Wicke's Benzolalkohol, darzustellen, gelang nicht. Offenbar liegt der Grund des Misslingens darin, dass dieser Phenyl-methylglycol ebenfalls 2 Hd auf einem C stehen hätte, was, wie schon erwähnt, mit der Stabilität eines Moleküls nicht verträglich zu sein scheint.

Stabiler ist eine andere isomere Modification des Benzylglycols $C_7H_6Hd_2$: das Saligenin. Das Vorhandensein eines hiehergehörigen Aldehyds, sammt seiner Säure, beweist, dass jedenfalls eines der beiden Hd auf dem einzelnstehenden C des Kernes steht, während ebenso das Fehlen dieser Derivate für das zweite Hd, dieses auf den Atomcomplex C_6 verweist. Wir geben demnach dem Saligenin das Schema 207; dem Aldehyd, Salicylwasserstoff; $C_7H_6O_2 = C_7H_5(OH)O$, das Schema 208, und der Salicylsäure: $C_7H_6O_3 = C_7H_5Hd(OH)O$, Sch. 209. Dass der Salicylwasserstoff neben den Eigenschaften eines Aldehyds auch noch den einer schwachen Säure zeigt, liegt in dem Hd, das er, so zu sagen, mit dem Phenol gemein hat. Durch dieses kann er ganz wie das Phenol nicht nur Salze bilden, sondern auch Aetherarten, wie z. B. das Acetosalicyl $C_9H_8O_3$, Sch. 219, das Benzosalicyl $C_{14}H_{10}O_3$, Sch. 211. Die Salicylsäure ist offenbar eine Benzylactinsäure oder Oxybenzoësäure. Als solche nimmt sie auch die für diese Säureklasse charakteristische Zwitterstellung zwischen den einbasischen und zweibasischen Säuren ein. Durch neuere Untersuchungen von Kolbe wurde dargethan, dass es zwei isomere Benzoësäuren gebe. Beide lassen sich in einander überführen. (Griess.) — Dies gibt natürlich auch eine zweite Oxybenzoësäure, für welche man diese Benennung, im engeren Sinne, beibehalten hat. Ausserdem hat Lautemann noch eine Monoxysalicylsäure: $C_7H_6O_4 = C_7H_5Hd_2(OH)O$ und eine Dioxysalicylsäure: $C_7H_6O_5 = C_7H_5Hd_2(OH)_2$ dargestellt, welche also auch als Dioxy-benzoësäure und Trioxybenzoësäure anzusehen sind. Die letztere erwies sich als identisch mit Gallussäure. Eine gepaarte Verbindung des Saligenins ist das Sa-

licin: $C_{13}H_{18}O_7$. Nach seinen Spaltungsproducten ist es die ätherartige Verbindung der beiden Alkohole: Saligenin und Glucose; $C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{13}H_{18}O_7$, und sein Schema ist 212.

Dieser Aether kann sich wieder mit Säuren zu zusammengesetzteren Aetherarten verbinden. Mit Benzoësäure bildet es so das Populin: $C_{20}H_{22}O_8$, nach der Gleichung: $C_7H_8O_2 + C_{13}H_{18}O_7 - H_2O = C_{20}H_{22}O_8$ und Sch. 213. Lässt man im Populin das Saligenin in Salicylwasserstoff übergehen, so erhält man das Benzoëhelicin $C_{20}H_{20}O_8$.

Eine gepaarte Verbindung der Benzyl-Reihe ist ferner die Mandelsäure, $C_8H_8O_3$, als Benzyl-Ameisensäure längst mit Recht angesehen, da sie sich bei der Einwirkung von Formonitryl auf Benzaldehyd bildet. Sie ist verwandt mit der Anissäure, und ihr Schema 214. Sie entsteht aber auch neben Zucker und Ammoniak aus dem Amygdalin durch Erhitzen mit Salzsäure. Das Nitryl der Mandelsäure ist C_8NH_7O . Dieses gibt mit zwei Molekülen Glucose gepaart $C_{20}NH_{27}O_{11} = \text{Amygdalin}$ nach der Gleichung $C_8NH_7O + 2(C_6H_{12}O_6) - 2H_2O = C_{20}NH_{27}O_{11}$. Durch Behandeln mit kautischen Alkalien geht dann das Mandelsäurenitryl in Mandelsäure über, und man erhält eine Diglucyl-Mandelsäure $C_{20}H_{28}O_{13} = \text{Amygdalinsäure}$. Liebig und Wöhler fanden für die Zusammensetzung der letzteren $C_{20}H_{28}O_{12}$; wahrscheinlich entweichen beim scharfen Trocknen aus der Zuckermolekülgruppe H_2O , wie es bei diesen Substanzen so leicht geschieht.

Die Benzoglycolsäure $C_9H_8O_4$, Sch. 215, ist der Benzoësäureäther der Glycolsäure, insofern diese, wie bereits erörtert, sich wie ein Alkohol verhält. Im Zusammenhange damit steht die Hippursäure: $C_9NH_9O_3$, Sch. 216, die sich zum benzoësauren Glycocoll $C_9NH_{11}O_4$ verhält, wie das Benzamid: C_7NH_7O zum benzoësauren Ammoniak $C_7NH_9O_2$. Isomer damit, im weiteren Sinne, ist Fosters Acetoxyl-Benzaminsäure, erzeugt durch Einwirkung von amidobenzoësaurem Zinkoxyd auf Acetylchlorid, genau sowie man aus amidoessigsäurem Zinkoxyd und Benzoylchlorid die Hippursäure dargestellt hat. Sch. 217.

Das Schema 218 der mit der Hippursäure verwandten Salicylursäure $= C_9NH_9O_4$ ist für sich klar, und auch der halbwegs zweibasische Charakter, den Bertagnini ihr zuschreibt.

Durch die Einwirkung von Chloracetin C_2H_3Cl auf benzoësauren Baryt, oder von Bittermandelöl auf Chloracetyl, erhält man Zimmtsäure: $C_9H_8O_2$, welche als Phenylo-acrylsäure, Schema 219, anzusehen ist. Auch der dazu gehörige Alkohol, das Styron (Phenylo-allylalkohol) $C_9H_{10}O = C_9H_9Hd$ Sch. 220 und der Zimmtaldehyd $= C_9H_8O$ Sch. 221 sind bekannt. Ein Derivat derselben scheint auch die Cumarsäure, $C_9H_8O_3$, zu sein. Sie wäre als $C_9H_9Hd(OHd)$ eine Oxyzimmtsäure Sch. 222. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass sie unter Umständen, wo die Zimmtsäure Benzoësäure liefert, Salicylsäure erzeugt.

Abkömmlinge des Bittermandelöles.

Das Bittermandelöl liefert eine grosse Anzahl von Derivaten, welche zum Theil nicht genügend untersucht, zum Theil aber ihrer Entstehung

und ihrem Verhalten nach, durchsichtig genug sind, um eine Schematisierung zu gestatten.

Das Benzoin $C_{14}H_{12}O_2$ Sch. 223 ist schon nach seiner Entstehung als polymer mit dem Benzoylwasserstoff angedeutet, eine Metamorphose wie sie bei den Aldehyden sehr gewöhnlich ist. Durch Erhitzen seines Dampfes erhält man wieder Bittermandelöl. Das Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ ist ein durch Verschmelzung der Kerne zweier Moleküle Bittermandelöl entstandener Benzylo-benzoylwasserstoff Sch. 224. Man kann in ihm nicht zwei Kerne C_7^{viii} annehmen, da die Pollenz des Aufsatzes $H_{10}O_2$ bloß 14 beträgt. Den im Benzil anzunehmenden Kern C_{14}^{xiv} wird man naturgemäss auch in dessen Abkömmlingen beibehalten, so lange nicht eine energische Reaction eine Aenderung des Kernes vermuthen lässt, und die Pollenz es gestattet.

So im Hydrobenzil $C_{14}H_{12}O$ Sch. 225, das aus jenem durch Reductionsmittel erzeugt wird, in der Benzilsäure $C_{14}H_{12}O_3$ Sch. 226, welche aus dem Benzil durch Zusatz von weingeistigem Kali entsteht. Das Imabenzil $C_{14}NH_{11}O$ Sch. 227, ist Benzil, in welchem ein O durch das äquipollente Id ersetzt ist. Die oft erwähnte Neigung des Id zur Verdopplung der Moleküle erzeugt aus diesem das ihm polymere Benzilim. Beide Substanzen gehen mit Leichtigkeit in einander über, wie die polymeren Modificationen eines Aldehydes.

Das Benzilam ist mit der gewöhnlichen Formel $C_{14}NH_9$ nicht zu construiren. Denn die Pollenz des Aufsatzes NH_9 ist bloß 12. Man muss seine Formel verdreifachen und annehmen, dass jeder der drei Kerne C_{14}^{xiv} mit den beiden anderen zusammenhänge, was einen Kern C_{42}^{xxvi} , und für das Benzilam die Formel $C_{42}N_3H_{27}$ gibt. Schliesslich sei noch das Azobenzil $C_{21}NH_{15}O$ erwähnt, welchem wir, da es durch Vermischen einer weingeistigen Lösung des Benzils mit Ammoniak entsteht, nothwendig die Formel $C_{42}N_2H_{30}O_2$ geben müssen. Wahrscheinlich aber ist die richtige Formel des Azobenzil $= C_{42}N_2H_{10}O_3$, eine dem des Hydrobenzamid analoge, für welche die gleiche Entstehungsweise beider Körper spricht. Hydrobenzylobenzamid.

Anilin.

Die Substitution eines H im Benzol durch Ad verwandelt dieses in Anilin $C_6NH_7 = C_6H_5Ad$ Sch. 228. Das Semibenzidam oder Azophenylamin $C_6N_2H_8$ ist offenbar $= C_6H_4Ad_2$, ein Diamin, welches unter denselben Umständen aus Dinitrobenzol, wie das Anilin aus dem Nitrobenzol entsteht. Sein Schema ist 229. Schon der Anblick des Schema zeigt die Möglichkeit von isomeren Modificationen. Das Azobenzid C_6NH_5 hat die Pollenzgleichungen $P.C_6 = 6$; $P.NH_5 = 8$; $Exp \frac{8-6}{2} = 1$; also die Formel C_6H_4Id und Sch. 230. Allein schon die Gegenwart von Id macht eine Verdoppelung der Formel wahrscheinlich. Gewiss wird sie durch die Existenz eines Nitrazobenzids $C_{12}N_2H_9X$.

Die Zusammensetzung C_6NII_6 für das Benzidin ist nicht zulässig wegen der ungeraden Pollenzzahl des Aufsatzes 9. Man muss also die Formel verdoppeln zu $C_{12}N_2H_{12}$. Da das Benzidin eine zweisäurige Basis ist, wird man in seiner rationellen Formel Ad_2 annehmen müssen: $C_{12}H_8Ad_2$. Daraus ergibt sich aber wieder, dass man im Benzidin nicht zwei Kerne C_6^{VI} , sondern einen einzigen C_{12}^X anzunehmen hat. Man erhält aber das Benzidin aus dem Azobenzid durch Behandeln mit Ammoniak und Hydrothion; also durch eine Operation, welcher man, der Erfahrung zu Folge, nicht wohl die Verschmelzung zweier Kerne zuschreiben kann. Die Verschmelzung musste dann schon bei der Bildung des Azobenzids stattgefunden haben. Diese Bildung erfolgt aber durch Destillation des Nitrobenzol mit Kali, wobei, nach anderen Erfahrungen, eine solche Verschmelzung wohl möglich ist. Wir geben daher dem Azobenzid schliesslich ebenfalls den Kern C_{12}^X , die rationelle Formel $C_{12}H_7Id^+Ad$ und das Schema 231, und dem Benzidin das Schema 232. Zu diesen beiden Körpern gehört noch das Azoxybenzid $C_{12}N_2H_{10}\Theta$. Es ist ein intermediäres Produkt bei der Umwandlung des Nitrobenzols in Azobenzid, und daher wahrscheinlich $C_{12}H_7Id^+(N\Theta)$, obwohl auch die Formel $C_{12}H_8IdIdAd$ manches für sich hat. — Nach der ersten Formel ist der Körper verwandt mit dem Nitrosophenylin $C_6N_2H_6\Theta = C_6H_4Ad(N\Theta)$, wogegen die physischen Eigenschaften wenigstens nicht sprechen. Durch Reduction des Dinitroazobenzids $C_{12}H_5X_2IdAd$ erhält man das Diphenin $C_{12}N_4H_{12}$, welchem also die Formel $C_{12}H_5IdAd_3$ und Schema 233 zukommt. Es ist also nach unserer Auffassung das Azobenzid ein Phenyllo-phenylimid-amin, das Benzidin ein Phenyllo-phenyl-diamin, das Azoxybenzid ein Nitrosophenyllo-phenylimid und das Diphenin ein Phenyllo-phenylimid-triamin.

Geringere Schwierigkeiten bieten die sogenannten substituirten Ammoniake der Phenylreihe. Als Repräsentanten der bisher gehörigen Monamine wählen wir das Aethylanilin C_8NH_{11} Sch. 234, und das Triphenylamin $C_{18}NH_{15}$ Sch. 235. Für die zweisäurigen Diamine aber wählen wir das Aethylendiphenyldiamin $C_{14}N_2H_{16}$ Sch. 236, und das Diäthylendiphenyldiamin $C_{16}N_2H_{18}$ Sch. 237.

Sehr zahlreich und complicirt sind die Substanzen, welche aus der Combination von Cyan- und Anilin-Molekülen resultiren. Durch die Einwirkung des Chlorecyans $CyCl$ auf ein Aequivalent Anilin entsteht das Cyananilid $C_7N_2H_6$, also Phenylecyanamid Sch. 238, und beim Einwirken von Chlorecyanur $C_3N_3Cl_3$ auf zwei Aequivalente Anilin, das Diphenylchlorecyanurdiamin $C_{15}N_5H_{12}Cl$ Sch. 239. Wirkt hingegen Chlorecyan auf zwei Aequivalente Anilin, so erhält man Melanilin $C_{13}N_3H_{13}$, dessen Bildung und Constitution Schema 240 veranschaulicht.

Das Cyangas C_2N_2 erzeugt mit Anilin eine schwache zweisäurige Base, das Cyananilin $C_{14}N_4H_{14}$, deren Constitution am passendsten durch Sch. 241 angedeutet werden dürfte. Auf ganz gleiche Weise erzeugt das Cyan mit Melanilin die schwache Base Bicyanomelanilin $C_{15}N_5H_{15}$ Sch. 242. Durch Einwirkung von Säuren erleiden die beiden letzteren Körper eine bemerkenswerthe Umwand-

lung, welche darin besteht, dass sie Id_2 gegen Θ_2 vertauschen. Aus dem Cyananilin entsteht so das Oxanilid $\text{C}_{14}\text{N}_2\text{H}_{12}\Theta_2$ Sch. 243, ein Derivat des oxalsauren Anilins; welche Ableitung auf dasselbe Schema führt. Dieser Umstand ist zugleich eine Stütze für das obige Schema des Cyananilins. Das Bicyanomelanilin geht seinerseits in Melanoximid $\text{C}_{15}\text{N}_3\text{H}_{11}\Theta_2$ Sch. 244, und später durch weitere Ersetzung von Id durch Θ in $\text{C}_{15}\text{N}_3\text{H}_{10}\Theta_3$ über Sch. 245.

Keiner weiteren Erklärung bedarf die Constitution des mit dem Oxanilid zugleich entstehenden Oxamid-Oxanilid $\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_8\Theta_2$, des intermediären Gliedes zwischen dem Oxamid und dem Oxanilid.

Phenylharnstoffe.

Schon früher hatten wir Veranlassung, auf die Isomerie substituierter Harnstoffe hinzuweisen; die Phenylharnstoffe, obwohl noch nicht nach allen Richtungen erforscht, bieten neue Belege dafür. Das durch Einwirkung von Cyansäure auf Anilin entstehende „neutrale Carbamid-Carbanilid“ $\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_8\Theta$ ist offenbar nach Schema 246 zusammengesetzt. Mit Kali zerfällt es, analog dem Aethylharnstoff, in Anilin, Ammoniak und Kohlensäure. Ist die Anilocyansäure $\text{C}_7\text{NH}_5\Theta$ wirklich cyansaures Phenyl Sch. 247, so muss sie mit Ammoniak einen nach Sch. 248 constituirten Phenylharnstoff $\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_8\Theta$ geben, welcher mit Kali in Ammoniak, Kohlensäure und Phenol zerfallen würde. Eine Untersuchung liegt leider nicht vor. Die Anilocyansäure könnte aber auch nach Sch. 249 constituiert sein, in welchem Falle ihr Product mit dem ersteren Harnstoff identisch sein würde. Auch der von ihr abstammende Diphenylharnstoff $\text{C}_{13}\text{N}_2\text{H}_{12}\Theta$, „neutrales Carbanilid,“ Sch. 250, gibt mit Kali kein Phenol, sondern Anilin, was ebenfalls für die letztere Auffassung der Anilocyansäure spricht. Die beobachtete Umsetzung dieser Substanz in cyanursaures Phenyl ist kein genügender Grund, sie für cyansaures Phenyl zu halten, zumal eine directe Darstellung des vermeintlichen Aethers aus Phenylalkohol bisher in keiner Weise gelingen wollte. Als eine besondere Modification des Phenylharnstoffes pflegt man auch das aus dem Nitrobenzamid dargestellte Amidobenzamid $\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_8\Theta$ Sch. 251 anzuführen; dasselbe kann aber nicht als ein Harnstoff gelten, zu dessen Wesen es gehört, dass im Atomencomplex $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4\Theta$ der Kern C mit keinem anderen Atome als seinen Aufsatzelementen oder deren Stellvertretern in Berührung komme.

Nach Chancel wird im Amidobenzamid durch Kochen mit Kali ein Ad durch Hd ersetzt, und man erhält so seine Carbanilidsäure $\text{C}_7\text{NH}_7\Theta_2 = \text{C}_7\text{H}_4\text{Ad}(\Theta\text{Hd})$. Wie nun Griess gefunden, geht die Verdrängung des Ad theilweise weiter, indem in einem Theile des Amidobenzamids beide Ad verdrängt werden. Aber merkwürdigerweise wird nur das eine Ad durch Hd , das andere hingegen durch H ersetzt. Man erhält so eine mit der Benzoësäure identische oder isomere Säure $\text{C}_7\text{H}_6\Theta_2 = \text{C}_7\text{H}_5(\Theta\text{Hd})$. Sie zeigte sich aber bei genauerer Untersuchung als identisch mit der Salylsäure von Kolbe und Lautemann. Es ist aber dann bei ihrer Bildung aus Amidobenzoëid nicht jenes Ad , welches an die Stelle des Säure- Hd der Muttersubstanz

(Benzoësäure) getreten war, durch Hd verdrängt worden, sondern das zweite. Dann ist aber auch Chancel's Carbanilidsäure keine Amidobenzoësäure, Sch. 252, oder Benzaminsäure, wie sie Zinin durch Reduction der Nitrobenzoësäure durch Schwefelammonium erhielt, sondern eine Amidosalylsäure Sch. 253. Man kennt nun drei isomere einbasische Säuren: Benzoësäure, Salylsäure und salicylige Säure, die eine Reihe isomerer Oxy Säuren und Amidokörper erwarten lassen.

Verwandt mit dem Amidobenzamid, und eben so wenig ein substituierter Harnstoff wie dieses, ist das „basische Carbanil“ oder Flavine $C_{13}N_2H_{12}O$. Seiner Entstehung nach ist es unzweifelhaft ein zweisäuriges Benzophenon-diamin Sch. 254, d. h. ein Amidophenylbenzamid.

Unter der Bezeichnung von Säure-Aniliden-, Anilen- und Anilsäuren begreift man jene reiche Classe phenylirter Säure-Amide, Imide und Aminsäuren, in welchen auf N exponirte Wasserstoffatome durch Phenyl vertreten sind. Das Benzanilid oder Phenylbenzamid $C_{13}NH_{11}O$ Sch. 255 ist merkwürdig durch seine Beständigkeit, indem es von verdünnten kochenden Säuren oder Alkalien nicht angegriffen wird. Das noch nicht dargestellte Amidobenzanilid $C_{13}N_2H_{12}O$ könnte mit dem Harmin identisch sein. Für sich klar sind das Anisanilid $C_{14}NH_{13}O_2$ Sch. 256, das Succinanilid $C_{16}N_2H_{16}O_2$ Sch. 257, das Succinanil $C_{10}NH_9O_2$ Sch. 258, die Succinanilsäure $C_{10}NH_{11}O_3$ Sch. 259, und das Formanilid C_7NH_7O Sch. 260. — Das Dibenzoylimid $C_{14}NH_{13}O$ ist offenbar dem Benzanilid homolog, und daher Benzylbenzamid Sch. 261, und würde sich wohl durch die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Toluidin erzeugen lassen. Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzanilid entsteht das Dibenzanilid $C_{20}NH_{15}O_2$ Sch. 262, und von Anilin auf Benzoylwasserstoff das Benzoylanilid $C_{13}NH_{11}$ Sch. 263. Der letzten Reaction entsprechend wäre aus der Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylwasserstoff die Imid-Verbindung $C_7NH_7 = C_7H_6Id$ Sch. 264 zu erwarten. Der Vorgang ist nun zwar ohne Zweifel der angedeutete, aber complicirt durch die paarende Tendenz des Imids. In Folge dessen verdoppelt sich das im Anfang der Einwirkung gebildete Benzylimid, sich aber gleichzeitig mit einem Molekül Benzoylwasserstoff paarend, unter Elimination von H_2O . Der so entstandene Körper ist das Hydrobenzamid $C_{21}N_2H_{16}$. Welches ist nun die Constitution dieses interessanten Körpers, welcher als Prototyp einer ganzen Classe, der Hydramide, gelten kann? Die beobachtete Bildung desselben aus Ammoniak und Chlorobenzol sagt uns nichts Neues, da ja das Chlorobenzol nichts anderes ist, als Benzoylwasserstoff, in welchem O durch Cl_2 ersetzt ist. Bedenken wir nun, dass alle Erfahrung dafür spricht, dass N, wenn es auf einem Kerne mehr als eine Stelle besetzt, nicht basisch wirkt. Man erinnere sich der Säurenitryle, des Cyangases, der Cyanurverbindungen, namentlich des Mellons und vieler anderer Verbindungen, die, obwohl sie keine electronnyativen Aufsatzelemente, O, X, Cl, enthalten, doch die sonst mit dem Stickstoffgehalte unzertrennliche Basicität vermissen lassen. Sobald aber ein N nur eine Stelle auf einem Kerne besetzt,

tritt auch mehr minder deutlich Basicität ein, sofern nämlich die erwähnten electronegativen Aufsatzelemente nicht überwiegen. So im Trimethylamin, im Triphenylamin, im Harnstoff u. s. w. Halten wir diese Ansicht fest, so ist die Wahl der Construction für das ganz neutrale Hydrobenzamid nur mehr eine beschränkte. Wir geben der im Schema 265 veranschaulichten den Vorzug. Dagegen geht das neutrale Hydrobenzamid mit Leichtigkeit in eine isomere wirkliche Base, das Amarin, über.

Nehmen wir also im Amarin drei Kerne C_7 an, so erhalten wir für selbes die Pollenzgleichungen: $\text{P} \cdot \text{C}_{21} = 3 \text{P} \cdot \text{C}_7 = 24$; $\text{P} \cdot \text{N}_2 \text{H}_{18} = 24$; $\text{Exp} = 0$. Es müssen demnach alle Stellen von N durch C besetzt sein, und da der Körper basisch sein soll, so muss wenigstens ein N mit allen drei Kernen zusammenhängen. Da die Substanz (und alle verwandten Basen) einsäurig ist, so genügt es, eines der beiden N basisch zu machen. Wir geben nach allem diesem dem Amarin das Schema 266. Aber bei den eingehenden Untersuchungen, welche in der jüngsten Zeit über das Hydrobenzamid bekannt gemacht wurden, blieb leider die Frage unberücksichtigt, ob man durch Spaltung (z. B. mittelst salpetriger Säure) aus dem Amarin bloss Glieder der Benzylreihe erhalte. Die Benzoylwasserstoff-Abkömmlinge liefern gar leicht Moleküle mit höheren Kernen. Seit Borodine gezeigt hat, dass im Amarin zwei H durch Aethyl auf gewöhnlichem Wege verdrängt werden können, wird die Annahme eines solchen Kernes im Amarin sehr wahrscheinlich. Gewissheit hat man nicht, weil die Möglichkeit offen bleibt, dass das Aethyl den Wasserstoff im Atomcomplexe C_7H_6 substituirt habe. Wir nehmen aber als wahrscheinlicher die Bildung des Kernes $\text{C}_{21}^{\text{xx}}$ im Amarin an und geben demselben nach der gebräuchlichen Schreibweise die rationelle Formel: $(\text{C}_{21} \frac{\text{H}_{18}}{\text{H}_2})''' \text{N}_2$ oder $\text{C}_{21} \text{H}_{16} \text{N}'' \text{Ad}'$.

Die durch weitere Einwirkung des Jodäthyl auf das Diäthylamarin von Borodine erhaltenen Salze, welche noch ein oder zwei Aequivalente Aethyl mehr enthielten, gehörten wohl dem Ammoniumtypus an.

Das durch Destillation des Hydrobenzamids oder Amarins erhaltene Lophin $\text{C}_{21} \text{N}_2 \text{H}_{16}$ erhält dann die rationelle Formel $\text{C}_{21} \text{H}_{15} \text{N}''' \text{Id}'$. Der fast indifferente Charakter dieser Substanz, gegenüber dem basischen Amarin, wird sehr begreiflich durch das Eintreten des indifferenteren Id statt des basischen Ad in den Aufsatz. Dagegen ist ein anderer von Ekmann neben Lophin aufgefundener Körper $\text{C}_{21} \text{N}_2 \text{H}_{20} = \text{C}_{21} \text{H}_{17} \text{Id}'' \text{Ad}$ wieder eine Base. Ausserdem fand Ekmann im Destillate des Hydrobenzamid noch eine andere Base von der Zusammensetzung $\text{C}_{14} \text{N}_2 \text{H}_{12}$; also wohl $\text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{N}''' \text{Ad}$.

P. Griess hat, durch Einleiten von salpetriger Säure in alkoholische und ätherische Lösung vieler Amidverbindungen, Substanzen dargestellt, in welchen H_3 durch N''' ersetzt ist; aber immer sind zwei Moleküle der ursprünglichen Substanz verbunden, so dass man eigentlich Imidverbindungen hat, in denen die paarende Kraft des Id stark hervortritt. Solche Substanzen sind: die Anilinderivate $\text{C}_{12} \text{N}_3 \text{H}_{11}$ Sch. 267 und $\text{C}_{12} \text{N}_4 \text{H}_8$ Sch. 268. Ferner das Diazophenol $\text{C}_{12} \text{N}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$ Sch. 269 — dieses eigentlich bloss nitriert, mit Vertretung von H_2 durch N_2 — und ganz ähnlich constituirt die Diazobenzoësäure-amidobenzoësäure $\text{C}_{14} \text{N}_3 \text{H}_{11} \text{O}_4$ u. dgl.

Indigo.

Der Indigo hat die Zusammensetzung C_8NH_5O . Seine Zersetzungsproducte beweisen, dass in ihm der Atomcomplex C_6^v ähnlich wie in den Substanzen der Benzyl-Reihe präformirt enthalten ist. Da die Pollenz des Aufsatzes NH_5O bloss 10 beträgt, so sind die beiden anderen C mit C_6 zu einem einzigen Kerne C_8^x verschmolzen. Wir geben dem Indigo das Schema 270.

Das Isatin $C_8NH_5O_2$ und die Isatinsäure $C_8NH_7O_3$ haben in ihrer Zusammensetzung sowohl, als in ihrem ganzen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Succinimid und der Succinaminsäure, oder mit dem Phtalimid und der Phtalaminsäure. Zwischen ihnen und den letzteren zwei Körpern findet sogar Isomerie, ohne Zweifel im engeren Sinne, statt. Wir geben daher auch dem Isatin die rationelle Formel $C_8N^{'''}(H_4)^{'''}(\Theta Hd)^{'''}$ und das Schema 271, der Isatinsäure aber die Formel $C_8H_4(\Theta Ad)(\Theta Hd)$ und das Schema 272. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Isatin entsteht das Imesatin: $C_8N_2H_5O = C_8NH_4IdHd$ Sch. 273, d. i. Isatin, in welchem Θ'' gegen Id ausgetauscht ward.

Der Indigo erleidet unter dem Einflusse desoxydirender Substanzen eine merkwürdige Veränderung. Zwei Moleküle desselben vereinigen sich nämlich, unter Aufnahme von H_2 , zu einem Molekül Indigweiss $C_{16}N_2H_{12}O_2$; $2C_8NH_5O + H_2 = C_{16}N_2H_{12}O_2$. Die Möglichkeit einer solchen Aufnahme, ohne tief eingreifende Aenderung der Constitution, wofür bei der Leichtigkeit der Rückbildung kein Grund vorliegt, besteht darin, dass die Pollenz eines mehrstelligen Aufsatzelementes herabgemindert werde. Solche Aufsatzelemente sind im Indigo aber $N^{'''}$ und Θ'' . Verknüpfen wir daher die beiden Moleküle durch die Vermittlung eines N einerseits und eines Θ andererseits, so ist den Anforderungen Genüge geleistet, Sch. 274. Diese Art der Verknüpfung wiederholt sich bei den Indigoderivaten noch öfter; ausserdem treffen wir sie nur noch bei den Abkömmlingen der Harnsäure. So verbinden sich auf diese Weise zwei Moleküle Isatin zu Isathyd: $C_{16}N_2H_{12}O_4$, nach der Gleichung $2C_8NH_5O_2 + H_2 = C_{16}N_2H_{12}O_4$ Sch. 275, und ebenso ein Molekül Indigo mit einem Moleküle Isatin zu Isatan $C_8NH_5O + C_8NH_5O_2 + H_2 = C_{16}N_2H_{12}O_3$ Sch. 276.

Es kann aber auch eine Vereinigung zweier Moleküle Indigo durch Verkettung statt finden. Man erhält so das Indin $C_{16}N_2H_{10}O_2 = 2C_8N_3O$ Sch. 277. Legt sich auf dieselbe Weise ein drittes Molekül an das Indin, so erhält man das Flavindin $C_{24}N_3H_{15}O_3 = 3C_8NH_5O$ Sch. 278. Durch Verkettung eines Moleküls Isatin mit einem Moleküle Imesatin erhält man das Imasatin $C_{16}N_3H_{11}O_3 = \text{Isatin} + \text{Imesatin}$ Sch. 279. Für diese Auffassung dieser Substanz spricht auch die Bildung derselben beim Einwirken von Ammoniak auf weingeistiges Isatin. Bei längerer Einwirkung geht dasselbe in Isamsäure $C_{16}N_3H_{13}O_4$ über, Sch. 280. Es hat sich also eine der beiden im Imasatinmolekül enthaltenen Isatincomplexe in Isatinsäure verwandelt.

Es gibt aber endlich noch complicirte Derivate, bei deren Bildung beide Arten der Verknüpfung stattfinden. So entsteht das Hydrindin

$\text{C}_{32}\text{N}_4\text{H}_{22}\text{O}_5$, aus der Verknüpfung zweier Moleküle Indin nach der ersten Art, also unter Aufnahme von H_2 ; zugleich ist aber in diesem Complex von vier Indigomolekülen eines durch Aufnahme von O in Isatin verwandelt worden, $2\text{C}_{16}\text{N}_2\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2 + \text{O} = \text{C}_{32}\text{N}_4\text{H}_{22}\text{O}_5$, Schema 281.

Harnsäure.

Eine höchst merkwürdige Verwandtschaft findet zwischen den Derivaten des Indigo und denen der Harnsäure statt. Parabansäure: $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_2\text{O}_3$, Oxalursäure: $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4\text{O}_4$, und Oxalantin: $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_6\text{O}_6$, entsprechen den Indigoderivaten; Isatin: $\text{C}_8\text{NH}_5\text{O}_2$, Isatinsäure: $\text{C}_8\text{NH}_7\text{O}_3$, und Isathyd, $\text{C}_{16}\text{N}_2\text{N}_{12}\text{O}_4$, nicht bloss in Betreff der Zusammensetzungsdifferenz, sondern auch in Betreff der Darstellung der zwei letzten Glieder jeder Gruppe aus dem ersten, und des chemischen Verhaltens überhaupt. Da die Parabansäure so sehr leicht in Harnstoff und Oxalsäure übergeht, so wird man in ihrem Molekül die Kerne C und C_2 anzunehmen haben. Da dasselbe ferner die Constitution eines Säure-imides besitzen, und der Verdopplung nach Art des Isatins fähig sein soll, so ist die Construction ihres Schema ziemlich bestimmt, nämlich Sch. 282. Die Isomerie im engeren Sinne bleibt natürlich unsicher. Für dieses Schema spricht auch sein Anschmiegen an das Schema jenes Abkömmlings des Dicyanomelanilins, Sch. 245, den A. Hofmann als Phenylparabansäure erkannte. Das Schema der Oxalursäure ist demnach Sch. 283, und das des Oxalantins Sch. 284. Das Oxalan $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_5\text{O}_3$ ist bereits als Oxaluramid erkannt worden.

Diesen Harnsäure-Derivaten entspricht Glied für Glied eine zweite Gruppe, welche sich von der ersteren durch ein Plus von CO unterscheidet. Man kann nur darüber in Zweifel sein, ob dieses C mit dem Kerne C_2 zu einem Kerne C_3 verschmolzen, oder bloss durch Vermittlung eines O angefügt anzunehmen sei. Da das Alloxantin, mit Ammoniak vermisch, durch blosse Berührung mit der atmosphärischen Luft, dieses C verliert und in Oxalursäure übergeht, da die Mesoxalsäure, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$, ein Derivat des Alloxans, so leicht in Oxalsäure und Kohlenoxyd zerfällt, so erklären wir uns für die letztere Annahme. — Der Zweifel würde sich heben lassen, wenn man die Mesoxalsäure einer genaueren Prüfung unterzöge, ob sie z. B. durch Wasserstoff *in statu nascenti* in Tartronsäure überginge, oder ob man bloss Glieder der Aethyl- und Methyl-Reihe von ihr ableiten könne. Wir geben nun nach der gemachten Annahme den Gliedern dieser Gruppe folgende Schemata. Dem Alloxan, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_2\text{O}_4$ Sch. 285, der Alloxansäure, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4\text{O}_5$ Sch. 286, und dem Alloxantin, $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_6\text{O}_6$ Sch. 287. Durch hydrogenirende Substanzen erhält man noch aus dem Alloxan die Dialursäure $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4\text{O}_4$, Sch. 288, als deren Amid man das Uramil oder Murexan $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_5\text{O}_3$, Sch. 289, anzusehen hat. Das Uramil paart sich noch mit Alloxan, unter Elimination von H_2O , zu Purpursäure: $\text{C}_8\text{N}_3\text{H}_5\text{O}_6$, Sch. 290, einer schwachen Säure, welche nur in Verbindung mit Basen existirt. Ihr Ammoniaksalz ist das Murexid: $\text{C}_8\text{N}_6\text{H}_5\text{O}_6$. — Interessant ist die Aehnlichkeit, welche zwischen den purpursäuren und isopurpur-

sauren Salzen besteht. Die Isopurpursäure: $C_8 N_3 H_3 O_5$ — übrigens wie die Purpursäure nur in ihren Salzen existirend — kann, vermöge ihrer Entstehung aus Pikrinsäure und Cyankalium, ihrer Explosionsfähigkeit, ihrer Aehnlichkeit mit der Purpursäure und ihrem Verhalten in der Hitze zu Natronkalk, wobei nur 3N in der Form von Ammoniak weggehen, kaum eine von Sch. 291 sehr abweichende Constitution haben. Ihr krystallisirtes Ammoniaksalz: $C_8 N_6 H_6 O_5 + H_2 O$ ist nicht nur von gleicher Zusammensetzung und gleichem Aussehen wie das Murexid, beide Substanzen verhalten sich sogar nach Grailich auch optisch und krystallographisch ganz gleich. Man erinnert sich hierbei unwillkürlich an gewisse Angaben der physiologischen Chemie: an die von Kletzinsky, dass durch Genuss von schwefelsaurem Indigo der Harnsäuregehalt des Harnes erhöht werde, und an den, wahrscheinlich mit Indigo identischen, blauen Farbstoff manchen Harnes.

Wenn man im Alloxan, $C_4 N_2 H_2 O_4$, Θ'' durch den zweistelligen Molekularrest CN_2 ersetzt denkt, welcher bereits einmal darin enthalten ist, so gelangt man zu einem Molekül $C_5 N_4 H_2 O_3$. Dieses unterscheidet sich nur um H_2 von der Zusammensetzung der Harnsäure $C_5 N_4 H_4 O_3$. Man braucht daher in diesem Moleküle nur statt einem Θ'' , $H' + Hd'$ einzuführen, um die Uebereinstimmung herzustellen. Es gibt aber Gründe, welche für die Wahrscheinlichkeit einer entsprechenden Constitution der Harnsäure sprechen; denn wie das Alloxan durch die Einwirkung von Salpetersäure ein Aequivalent Harnstoff liefert, so gibt die Harnsäure unter denselben Umständen zwei Aequivalente Harnstoff, während die Nebenproducte gleich sind, und das erste Stadium der Zersetzung der Harnsäure in der Spaltung in Harnstoff und Alloxan besteht. Die Umwandlung der Elementaraufsätze $H' + Hd'$ durch Salpetersäure in Θ'' finden wir auch bei der Darstellung des Aldehyds durch Salpetersäure. Die Harnsäure bildet mit mehreren Substanzen eine Gruppe, welche durch gleiche Zersetzungsproducte, durch die bereits in einigen Fällen gelungene Umwandlung in einander, und durch ein bestimmtes Verhältniss ihrer empirischen Formeln als zusammengehörig erscheinen. Diese Substanzen sind das Hypoxanthin oder Sarkin: $C_5 N_4 H_4 O$, das Xanthin: $C_5 N_4 H_4 O_2$, die Harnsäure: $C_5 N_4 H_4 O_3$ und das Guanin: $C_5 N_5 H_5 O$. Zwischen ihren Formeln findet dasselbe Verhältniss statt, wie zwischen denen der Bernsteinsäure, $C_4 H_6 O_4$, der Aepfelsäure $C_4 NH_6 O_5$, der Weinsäure $C_4 H_6 O_6$ und der Asparaginsäure $C_4 NH_7 O_4$. Geben wir also dem Sarkin das Schema 292, so erhält das Xanthin als Oxy-Sarkin das Schema 293, die Harnsäure als Dioxy-sarkin das Schema 294 und das Guanin als Oxy-sarkinamin das Schema 295. Das Guanidin $CN_3 H_3$ ist als Harnstoff zu betrachten, in welchem Θ'' durch Id'' ersetzt ist. Sch. 296.

Strecker hat durch die Einwirkung von Cyanamid auf Glycocoll eine basische Substanz $C_3 N_3 H_7 O_2$, Glycocoyamin, erhalten. Das Glycocoyamin entsteht gleich einem Ammoniaksalz durch einfache Vereinigung zweier Moleküle. Man kann es am füglichsten als amidocessigsaures Cyanamid betrachten, Sch. 297. Dass es durch Säuren, obwohl ein Salz nicht zerlegt wird, erklärt sich einfach daraus, dass

das Cyanamid kein Bestreben hat, sich mit Säuren zu verbinden. Schon bei den Aetherarten und dem Aldehydammoniak ward ein ähnliches Verhalten nachgewiesen. Durch Austreten von H_2O verwandelt sich das schwach basische Glycocyamin in eine starke Base: das Glycocyamidin $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_5\text{O}$, welches zu ersteren in demselben Verhältnisse steht, wie das Acetamid zum essigsäuren Ammoniak. Es kommt ihm also das Sch. 298 zu. Das Kreatin $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_9\text{O}_2$ und das Kreatinin $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_7\text{O}$, unterscheiden sich vom Glycocyamin und dem Glycocyamidin bloss durch die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 und auch das ganze Verhalten deutet auf eine Homologie dieser Substanzen — wie Strecker hervorhebt — hin. Aber wie dieses CH_2 in die ersteren Moleküle einfügen? Den Kern C_3 in letzteren anzunehmen, geht nicht wohl an, wegen ihrer Derivate, Sarkosin und Methyluramin. Das erstere würde isomer im engeren Sinne mit Lactamid und Alanin, und müsste, wie diese, leicht Glieder der Propyl-Reihe liefern, was nicht der Fall zu sein scheint. Sein bekanntester Abkömmling: das Methyluramin oder Methylguanidin $\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_7$, Sch. 299, lässt vielmehr auf die Kerne C_2 , C , C schliessen, und auf eine Construction, die einem Theile des Guanin-Moleküles ähnlich ist. Am besten genügt man allen Anforderungen, wenn man das Sarkosin $\text{C}_3\text{NH}_7\text{O}$ als Methylglycocoll — Strecker — auffasst, und ihm das Schema 300 gibt. Das Kreatin $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_9\text{O}_2$ erhält dann das Schema 301 und das Kreatinin $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_7\text{O}$ das Schema 302.

In naher Verwandtschaft zur Harnsäure steht, vermöge der Homologie vieler ihrer Spaltungsproducte, das Caffeïn: $\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Da die Pollenz des Aufsatzes $\text{N}_4\text{N}_{10}\text{O}_2$ 26 nicht überschreiten kann, so ergibt sich die Unmöglichkeit, das Caffeïn mit den Kernen der Harnsäure: einem C_2^{vi} und mehreren $\text{C}^{\text{'''}}$, zu construiren, indem damit im Kerne die Pollenzahl 26 überschritten würde. Das Caffeïn zerfällt aber nach Rochleder unter der Einwirkung des Chlorgases in Amalinsäure $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_7\text{O}_4$, Chloreyan CNCl , salzsaures Methylamin CNH_6Cl , und Salzsäure nach der Gleichung: $\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{N}_2\text{H}_7\text{O}_4 + \text{CNCl} + \text{CNH}_6\text{Cl} + \text{HCl}$.

Ferner zerfällt die Amalinsäure für sich durch Chlor und Wasser weiter in Cholestrophan $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_6\text{O}_3$ und Ameisensäure, nach der Gleichung $\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_7\text{O}_4 + \text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{N}_2\text{H}_6\text{O}_3 + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$.

Wir erhalten also aus der Einwirkung von Chlor auf wässrige Caffeïnlösung ausser dem Cholestrophan lauter Spaltungsproducte, denen unzweifelhaft der Kern $\text{C}^{\text{'''}}$ zukommt. Es ist höchst unwahrscheinlich, dass diese C Fragmente eines höheren Kernes seien, welcher durch bloßes Einleiten von Chlor in der Kälte zerstört worden wäre. Sind aber im Caffeïn jene 3 Kohlenstoffatome als einzeln stehende $\text{C}^{\text{'''}}$ anzunehmen, dann kann man das Cholestrophan $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_6\text{O}_3$ nicht als Dimethylparabansäure betrachten, sondern muss es vielmehr als Dimethylparabansäure Sch. 303 nehmen. Wenn der Körper, welchen Strecker durch die Einwirkung des Jodmethyl auf Parabansäure erhielt, wirklich mit Cholestrophan identisch, und nicht bloss isomer ist, so ist bei dieser Reaction, wider Vermuthen, statt einer Paarung eine Verschmelzung eingetreten. Freilich wäre auch ein solcher Vorgang nicht ohne Beispiel, wie die

Bildung des Propionitrils aus Jodaethyl und Cyankalium zeigt. — Die Amalinsäure ist, ihrem ganzen Verhalten nach, homolog dem Alloxantin, und daher ihre Formel zu verdoppeln zu $\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_{14}\text{O}_8$ Sch. 304. Dem Caffeïn $\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ selber geben wir das (wahrscheinliche) Schema 305. Es gibt dasselbe ziemlich Rechenschaft über die wichtigsten Spaltungen desselben. Unter dem Einflusse von Aetzbaryt trennt sich die am Ende des Caffeïn-moleküles stehende Atomgruppe $\text{C}\Theta$ von demselben; es entsteht Streckers Caffeidin: $\text{C}_7\text{N}_4\text{H}_{12}\text{O}$, Sch. 306, nach der Gleichung $\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_{10}\text{O}_2 + 2 \text{Ba H}\Theta = \text{C}_7\text{N}_4\text{H}_{12}\text{O} + \text{C Ba}_2\text{O}_3$. Die starke basische Natur des Caffeidin gegenüber dem Caffeïn, ist aus dem Ersatze des zweistelligen Carbonyls $\text{C}\Theta$ durch H_2 leicht erklärlich. Dass nach unserer Construction das Theobromin $\text{C}_7\text{N}_4\text{H}_8\text{O}_2$ Sch. 307, von dem Methylxanthin ganz verschieden sein muss — wie Strecker fand — ergibt der blosse Anblick des Xanthin-Schema's.

S c h w e f e l.

Dieser Stoff spielt in vielen organischen Verbindungen eine so wichtige Rolle, dass ein näheres Eingehen auf sein Verhalten hier nicht unterbleiben kann. Was nun zuerst seine Pollenz anbelangt, so fällt sogleich der merkwürdige Umstand auf, dass er bald zweistellig ist, wie im Schwefelwasserstoff H_2S , im Schwefelkohlenstoff CS_2 , bald vierstellig wie in der schwefeligen Säure $\text{S}\Theta_2$, im Chlorthionyl $\text{S}\Theta\text{Cl}_2$, bald auch sechsstellig, wie im Schwefelsäurehydrat $\text{S H}_2\text{O}_4 = \text{S}(\Theta_2\text{Hd})_2$ und im Sulfurylchlorid $\text{S}\Theta_2\text{Cl}_2$.

Beim Kohlenstoff findet sich ein Analogon am Kerne C_2 . Dieser ist zweistellig C_2' im Acetylen Berthelots $= \text{C}_2\text{H}_2$, vierstellig C_2'' im Elayl C_2H_4 , und sechsstellig C_2''' im Aethylwasserstoff C_2H_6 .

Auch darin zeigt der Schwefel ein besonderes Verhalten, dass sich oft Atome desselben an andere, in chemischer Verbindung befindliche Schwefelatome anschliessen, ohne deren Pollenz zu stören. So in den Polythionsäuren und im Wasserstoffschwefel. An den Jodverbindungen der Alkoholradical-amine hat man übrigens bezüglich des Jod Aehnliches beobachtet.

A. Zweistelliger Schwefel S'' .

Zweistellig ist der Schwefel in jenen organischen Verbindungen, wo er bloss mit Kohlenstoff und Wasserstoff zusammentrifft, während kein Fall bekannt ist, wo er in Berührung mit Sauerstoff zweistellig wäre. Er spielt in diesen Verbindungen die Rolle des gleichfalls zweistelligen Θ'' .

Die wichtigsten Verbindungen dieser Art sind: der Schwefelwasserstoff H_2S Sch. 308, der Schwefelkohlenstoff CS_2 Sch. 309, die Hydrothiocarbonsäure $\text{C H}_2\text{S}$, Sch. 310, die Gegenstücke zu Wasser $\text{H}_2\Theta$, Kohlensäure $\text{C}\Theta_2$ und Kohlensäurehydrat, $\text{C H}_2\text{O}_3$. Ebenso verhält sich das Methylenmercaptan $\text{C H}_4\text{S}$ Sch. 311 zum Holzgeist $\text{C H}_4\Theta$, das Schwefelmethyl $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ Sch. 312 zum Holzäther $\text{C}_2\text{H}_6\Theta$, und das Schwefelkohlenstoff-Schwefelmethyl $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ Sch. 313 zum neutralen kohlensauren Methyl $\text{C}_3\text{H}_6\Theta_3$.

Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_3$ Sch. 314, das Sulfoform, hat in der Sauerstoffreihe kein Gegenstück, es würde $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ der Aether des Methylglycols sein.

Andererseits gibt es viele Verbindungen von gemischtem Typus, in welchen man nur einen Theil des Sauerstoffes durch Schwefel verdrängt annehmen kann. So verhält sich die Holz-xanthonsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{OS}_2$ Sch. 315 zum sauren kohlensauren Methyl $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$, der Schwefelkohlenstoff-Holzäther $\text{C}_3\text{H}_6\text{OS}_2$ Sch. 316 zum neutralen kohlensauren Holzäther $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, die Thiacetsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{OS}$ Sch. 317, zum Essigsäurehydrat $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, und die wasserfreie Thiacetsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ Sch. 318, zum Essigsäure-Anhydrid.

Will man in einer Verbindung den Schwefel als Wasserstoff tretend ansehen, so kann dies dadurch geschehen, dass er in einem Molekül H_2 ersetzt, wie im Schwefeläthylen $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ Sch. 319; dieses ist dann ein substituierter Aethylwasserstoff, während es mit der Sauerstoffreihe parallelisirt, ein Schwefelaldehyd wäre, oder die verdrängten beiden Wasserstoffatome gehörten zu zwei verschiedenen Molekülen, wo dann Paarung, durch S'' vermittelt, eintritt. So in dem oben erwähnten Sulfoform $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_3 = (\text{CHS}, \text{S}, \text{CHS})$.

B. Vierstelliger Schwefel S''' .

In der vierstelligen Modification hat das Schwefelatom die grösste Aehnlichkeit mit dem gleichfalls vierstelligen C'''' ; ein Verhalten, das schon lange die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat.

Die schwefelige Säure SO_2 Sch. 320 und das Hydrat derselben SH_2O_3 Sch. 321, entsprechen genau der Kohlensäure CO_2 und dem Kohlensäurehydrat CH_2O_3 . Die beiden Hydrate haben überdies das gemein, dass beide nur mit Vertretung, wenigstens eines der beiden H , bestehen können. Das neutrale und das saure schwefeligsaurer Methyl $\text{C}_2\text{SH}_6\text{O}_3$ Sch. 322 und CSH_4O_3 Sch. 323 entsprechen den beiden Kohlensäureäthern, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ und $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$. Zwar ist das saure schwefeligsaurer Methyl noch nicht dargestellt, aber das damit homologe saure schwefeligsaurer Amyl hat Carius bei der Zersetzung des neutralen Aethers beobachtet. Verschieden davon ist die Methylthionsäure, wovon weiter unten.

Interessant ist die hiehergehörige aldehydschwefelige Säure $\text{C}_2\text{SH}_4\text{O}_3$ Sch. 324; man kennt sie zwar nur in einigen Salzen, aber die ihr homologe önantholschwefelige Säure ist als Hydrat bekannt.

Von substituirten Derivaten sind die wichtigeren: das Chlorthionyl SOCl_2 Sch. 325, entsprechend der Chlorkohlensäure COCl_2 , der nur in Verbindungen mit Sicherheit bekannte Doppeltchloreschwefel SCl_4 , Sch. 326, entsprechend dem Zweifach-Chlorkohlenstoff CCl_4 , und das dem Carbamid CNH_2 entsprechende Thionylamid SNH_2 Sch. 327, ein wahrscheinlicher Gemengtheil des Produktes der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorthionyl, aber noch nicht isolirt. Ferner gehören wahrscheinlich noch hieher: die Nitroschwefelsäure $\text{SN}_2\text{H}_2\text{O}_4$, als $\text{S}(\text{NO}_2)''$ (Hd.)', und die wasserhaltigen Krystalle der Bleikammern $\text{SN}_2\text{H}_2\text{O}_6$ als $\text{S}(\text{NO}_2)_2\text{Hd}_2$. Als substituirte unterschwefelige

Säure, diese als $S + S\Theta_2$ betrachtet, lässt sich der Einfach-Chlorschwefel $S_2Cl_4 = S + SCl_4$ ansehen, und ähnlich der Halbchlorschwefel $S_3Cl_4 = S_2 + SCl_4$. Wenigstens entspricht dieser Annahme das Verhalten dieser Körper zu Wasser; der letzte zerfällt damit in Salzsäure, unterschwefelige Säure und Schwefel.

Verbindungen, in welchen ein vierstelliges S^{IV} unmittelbar mit C zusammenhing, sind bisher nicht mit Sicherheit bekannt. Vielleicht gehören hieher Hobsons Methylodithionsäure, deren Zinksalz $CSH_3Zn\Theta_2$ aus der Einwirkung von Zinkmethyl auf schwefelige Säure hervorgeht, nach Schema 328, und Kalle's benzylschwefelige Säure $C_6SH_6\Theta_2$ Sch. 329.

C. Sechsstelliger Schwefel S^{VI} .

Das sechstellige Schwefelatom hat eine grosse Aehnlichkeit mit dem sechstelligen Kerne C_2^{VI} , sowohl was die Constitution als auch das Verhalten vieler seiner Verbindungen betrifft.

So ist das Schwefelsäurehydrat $SH_2\Theta_4$ Sch. 330 in seinem Verhalten dem ähnlich constituirten Oxalsäurehydrat $C_2H_2\Theta_4$ verwandt. Freilich vermag man von dem letzteren das Anhydrid nicht darzustellen. Man muss das Anhydrid der homologen Bernsteinsäure als Gegenstück zum Schwefelsäureanhydrid $S\Theta_3$, oder wohl besser $S_2\Theta_6$ Sch. 331, wählen.

Von den Verbindungen der Schwefelsäure erwähnen wir bloss das neutrale, und das saure schwefelsaure Methyl $C_2SH_6\Theta_4$ Sch. 332 und $CSH_4\Theta_4$ Sch. 333. Man braucht in diesen Formeln nur S gegen C_2 zu vertauschen, um die Formeln der beiden Oxaläther zu erhalten. Da die Glycolsäure, die Salicylsäure je ein Alkohol-Hd enthalten, so waren gepaarte Schwefelsäuren mit diesen Molekülen zu erwarten, welche die Elemente beider Säuren minus $H_2\Theta$ enthielten. Die „Sulfosalicylsäure“: $C_7SH_8\Theta_8$ Sch. 334 hat wohl die angedeutete Constitution.

Von den substituirten Derivaten der Schwefelsäure sind bemerkenswerth das Sulfurylchlorid $S\Theta_2Cl_2$ Sch. 335 und die zwischen diesem und der Schwefelsäure stehende Chlorwasserstoff-Schwefelsäure $SH\Theta_3Cl$, Sch. 336.

Ferner das noch nicht gehörig untersuchte Sulfamid $SN_2H_4\Theta_2$ Sch. 337, und die Sulfaminsäure $SNH_3\Theta_3$ Sch. 338. Die letzteren beiden Körper haben wieder ihre analogen Oxalsäurederivate: das Oxamid $C_2N_2H_4\Theta_2$, und die Oxaminsäure: $C_2NH_3\Theta_3$, während die analogen Chlorverbindungen, bei der leichten Zersetzbarkeit des Oxalsäuremoleküls, bisher nicht dargestellt werden konnten.

Unterschwefelsäure.

Das sechstellige Schwefelatom ist wie C_2 der Verschmelzung fähig, sei es mit S , wie in dem Unterschwefelsäurehydrat $S_2H_2\Theta_6$ Sch. 339, oder mit C in verschiedenen Kernen, wo dann jene schwefelhaltigen organischen Verbindungen entstehen, in welchem bereits Berzelius Unterschwefelsäure annahm. Der Schwefel hat nach der Ver-

schmelzung natürlich nur mehr fünf Stellen frei, was eben das Charakteristische dieser Verbindungen ausmacht. Ihre Darstellung geschieht nach zwei Methoden. Bei der ersten wird ein zweistelliges Schwefelatom, welches auf einem Kerne, gleichsam Θ oder H_2 vertretend, aufgesetzt ist, oxydirt, wobei es oft in ein sechstelliges übergeht, ohne aus der Verbindung auszuschcheiden.

So entsteht durch Oxydation des Mercaptans $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}^*$ Sch. 340, die Aethyldithionsäure $\text{C}_2\text{S}\text{H}_6\text{O}_3$ Sch. 341. Hierher gehört auch die merkwürdige „kampherartige Verbindung von Berzelius und Marcet“ $\text{CS}\Theta_2\text{Cl}_4$. Nach ihrer Bildungsweise, aus Schwefelkohlenstoff und feuchtem Chlor, ist ihr S mit C verbunden anzunehmen. Sie ist wahrscheinlich Trichlormethyl-Dithionsäurechlorid Sch. 342. Wie andere Säurechloride, zerfällt sie mit verdünntem Kali in Säurehydrat $\text{CS}\text{H}\text{Cl}_3\text{O}_3$ Sch. 343, und HCl . Der langsame Eintritt dieser Zersetzung, und mehr noch der Umstand, dass hiezu die Gegenwart eines Alkali erforderlich ist, scheint darauf hinzuweisen, dass ursprünglich die Aufsatzelemente anders vertheilt waren, und dann das Kali eine Umsetzung bewirkte.

Die zweite Methode, nach welcher solche Unterschwefelsäure-Verbindungen erzeugt werden, besteht in der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf organische Substanzen. Am längsten bekannt ist die Einwirkung derselben auf Elayl C_2H_4 . Bedenken wir, dass im Elayl durch den Uebergang in die Aethylreihe zwei Stellen frei werden, so ergibt sich aus der Betrachtung des Schemas des Schwefelsäure-Anhydrids Sch. 331, für das dabei entstehende Carbylsulfat $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_4\text{O}_6$ naturgemäss das Sch. 344. In Wasser gebracht nimmt es $\text{H}_2\Theta$ auf. Indem nämlich bei α H und Hd eintreten, öffnet sich so zu sagen der Atomcomplex, und gibt die Aethionsäure $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_6\text{O}_7$ Sch. 345. Unter weiterer Aufnahme von $\text{H}_2\Theta$ zerfällt die Aethionsäure in Schwefelsäurehydrat und Isäthionsäure $\text{C}_2\text{S}\text{H}_6\text{O}_4$, Sch. 346. Indem nämlich bei β sich H und Hd einschieben, tritt vollkommene Spaltung ein. Die Isäthionsäure wäre demnach eine Oxyäthyl-Dithionsäure, zu vergleichen der Glycolsäure als Oxyessigsäure.

Ein Amid derselben ist bekanntlich das Taurin $\text{C}_2\text{SN}\text{H}_7\text{O}_3$. Es fragt sich nur, welches der beiden Hd der Isäthionssäure hiebei durch Ad vertreten ist, und ob dasselbe dem Glycocol oder dem Glycolamid an die Seite zu stellen sei. Bei der Hartnäckigkeit, mit welcher das Ad in der Verbindung sich selbst gegen Kalilauge behauptet, wird man sich wohl für die erstere Alternative entscheiden müssen. Die Construction der Disulfätholsäure $\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_6\text{O}_6$ Sch. 347 bedarf keiner weiteren Erörterung.

Durch die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf die Hydrate einbasischer Säuren erhält man eine Reihe zweibasischer Sulfosäuren. So die Sulfoessigsäure $\text{C}_2\text{S}\text{H}_4\text{O}_5$ Sch. 348, und die Sulfobenzoessäure $\text{C}_7\text{S}\text{H}_6\text{O}_5$ Sch. 349. Bei gleicher Behandlung zweibasischer Säuren erhält man natürlich dreibasische Sulfosäuren. So die Sulfobernsteinsäure $\text{C}_4\text{S}\text{H}_6\text{O}_7$ Sch. 350.

Das Benzol gibt damit die Sulfophenylsäure $\text{C}_6\text{S}\text{H}_6\text{O}_3$ Sch. 351, und, bei wiederholter Einwirkung, die Disulfophenylsäure $\text{C}_6\text{S}_2\text{H}_6\text{O}_6$ Sch. 352, ganz analog der Aethyldithionsäure und der Di-

sulfitholsäure. Aus der nitrirten Sulfophenylsäure $C_6SH_7XO_3$ erhält man mittelst Schwefelammonium, die Amidosulfophenylsäure $C_6SNH_7O_3$ Sch. 353 (welche metamer ist mit der Sufanilinsäure Sch. 354), und aus dieser, durch Einleiten von salpeteriger Säure, die Oxy-sulfophenylsäure $C_6SH_6O_4$ Sch. 355.

Derivate der Sulfophenylsäure.

Von den Derivaten der Sulfophenylsäure erwähnen wir das Sulfophenylchlorür $C_6SH_5O_2Cl$ Sch. 356 und das Sulfophenylamid $C_6SNH_7O_2$ Sch. 357. Durch Eintritt des Radicales Benzoyl in das letztere entsteht das Benzoylsulfophenylamid $C_{13}SNH_{11}O_3$ Sch. 358. Wird dieses mit PCl_5 behandelt, so tritt O aus und Cl ein. Da aber das letztere einstellig ist, so sollten, wie sonst gewöhnlich, zwei Atome Cl eintreten. Statt dessen aber bemächtigt sich dieses zweite Cl eines H des Ad , wodurch dieses in das zweistellige Id umgewandelt wird, und die freie Stelle besetzt. Die Gleichung dieses Processes ist $C_{13}SNH_{11}O_3 + PCl_5 = C_{13}SNH_{10}O_2Cl + HCl + POCl_3$. Der neue Körper, das Benzoylsulfoamidylchlorür Sch. 359, zerfällt bei der Destillation in Cyanphenyl und Sulfophenylchlorür, $C_{13}SNH_{10}O_2Cl = C_7NH_5 + C_6SH_5O_2Cl$. Dagegen verwandelt es sich mit festem kohlensauren Ammoniak zusammengebracht, durch den Austausch von Cl gegen Ad , in das Amid des Benzoylsulfophenylamidyls $C_{13}SN_2H_{12}O_2$ Sch. 360. Diesen Verbindungen entspricht eine parallele Reihe anderer, welche statt des Sulfophenyls Phenyl enthalten, deren Formeln und Schemata man daher aus denen der ersten Reihe erhält, wenn man darin SO_2 weglässt. Auf diese Weise gelangt man zum Phenylchlorür, C_6H_5Cl Sch. 361, zum Phenylamin (Anilin) $= C_6NH_7$ Sch. 362, zum Benz-anilid $C_{13}NH_{11}O$ Sch. 363, zum Benzanidylchlorür $C_{13}NH_{10}Cl$ Sch. 364, und zum Amid des Benzanidyls $C_{13}N_2H_{12}$ Sch. 365. Endlich führen wir noch an: das Sulfophenylamidylchlorür C_6SNH_6OCl Sch. 366, welches durch die Einwirkung von PCl_5 auf Sulfophenylamid entsteht, und das Amid des Sulfophenylamidyls $C_6SN_2H_8O$ Sch. 367, welches aus der vorigen Substanz durch festes kohlensaures Ammoniak erzeugt wird.

Note. Zu den Unterschwefelsäure-Verbindungen gehört auch die Indigblauschwefelsäure $C_8NSH_5O_4$ Sch. 368. In ihr ist das Indigomolekül noch jener Verdoppelung unter Aufnahme von H fähig, welche bei der Betrachtung des Indigweiss erörtert wurde. Tritt statt des Indigomoleküls Indin zur Schwefelsäure, so hat man Phönicinschwefelsäure $C_{16}N_2H_{10}O_5$.

Spannkraft der Gase.

Im gasförmigen Zustande sind die Moleküle eines Körpers durch Intervalle von einander getrennt, welche im Vergleiche zum Durchmesser der Wirkungssphäre eines Moleküles sehr gross sind, und alle befinden sich in freier progressiver Bewegung. Die Stösse der Moleküle sowohl gegeneinander, als auch gegen die Wände des einschliessenden Gefässes, erzeugen das Expansionsbestreben, welches für diese Aggregationsform charakteristisch ist. Zur genauen Berechnung dieses Vorganges fehlen nicht nur manche Daten, wie die Kenntniss der rotatorischen und oscillatorischen Bewegungsformen, welche an den Molekülen neben der progressiven höchst wahrscheinlich vorkommen, die des Actionsgesetzes zweier Moleküle in grosser Nähe u. s. w., sondern es ist auch die mathematische Analyse nicht im Stande, den verschlungenen Bahnen, selbst unter den vereinfachendsten Voraussetzungen, zu folgen. Doch, wie verwickelt auch jene unbekannte Function gestaltet sein möge, nach welcher die Elasticität der Gase von Dichte und Temperatur abhängt, so mag sie doch vielleicht, wie die meisten in der Physik zum Vorschein kommenden, zu jener grossen Classe von Functionen gehören, welche sich nach — steigenden oder fallenden — Potenzen der Variablen entwickeln lassen. Es gelänge dann durch Herstellung der ersten Glieder der Entwicklung Annäherungsformeln anzugeben, welche die Erscheinungen, innerhalb gewisser Intervalle der Variablen, mit genügender Schärfe darstellen würden. Sei also der Druck auf die Flächeneinheit p , und, wenn D die Dichte, T die Temperatur bedeutet, $p = F(D, T)$, nach Potenzen von D und T entwickelt, $p = F(D, T) = \alpha + \beta D + \gamma T + \delta DT + \dots$ wo $\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots$ Constanten bedeuten. Da für eine verschwindende Dichte der Druck eines Gases für jede Temperatur gleich Null ist, so müssen auch die Constanten α und γ gleich Null sein. Damit stellt sich der Ausdruck $p = (\beta + \delta T) D$ als erste Annäherungsformel für den Druck der Gase heraus. — Die Physiker haben diesen Ausdruck unter dem Namen des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes längst als gültig angenommen. Clausius hat die Bedingungen nachgewiesen, unter welchen dieses Gesetz in aller Strenge gültig ist, und mit Berücksichtigung derselben die Formel aus den oben erwähnten Voraussetzungen über den Molekularzustand der Gase direct abgeleitet. Er sagt, *Pogg. An. C. p. 353*: „Damit das Mariotte'sche und Gay Lussac'sche Gesetz, und die mit ihnen in Verbindung stehenden Gesetze streng gültig seien, muss das Gas, in Bezug auf seinen Molekularzustand, folgenden Bedingungen genügen:

1. Der Raum, welchen die Moleküle des Gases wirklich ausfüllen, muss gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein sein.
2. Die Zeit eines Stosses, d. h. die Zeit, welche ein Molekül, indem es gegen ein anderes Molekül oder eine feste Wand stösst, bedarf, um seine Bewegungen in der Weise zu ändern, wie es durch den Stoss geschieht, muss gegen die Zeit, welche zwischen zwei Stössen vergeht, verschwindend klein sein.

3. Der Einfluss der Molekularkräfte muss verschwindend klein sein. Hierin liegt zweierlei. Zunächst wird gefordert, dass die Kraft, mit welcher die sämtlichen Moleküle sich in ihren mittleren Entfernungen noch anziehen, gegen die aus der Bewegung entspringende Expansivkraft verschwindet.

Nun befinden sich aber die Moleküle nicht immer in ihren mittleren Entfernungen von einander, sondern bei der Bewegung kommt oft ein Molekül in unmittelbare Nähe eines anderen, oder einer ebenfalls aus wirksamen Molekülen bestehenden festen Wand, und in solchen Momenten treten natürlich die Molekularkräfte in Thätigkeit. Die zweite Forderung besteht aber darin, dass die Theile des von einem Moleküle beschriebenen Weges, auf welche diese Kräfte von Einfluss sind, indem sie die Bewegung des Moleküls in Richtung oder Geschwindigkeit merklich ändern, gegen die Theile des Weges, auf welchen die Kräfte als unwirksam betrachtet werden können, verschwinden. Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so treten nach verschiedenen Richtungen hin Abweichungen ein, von den einfachen Gesetzen der Gase, welche um so bedeutender werden, je weniger der Molekularzustand des Gases diesen Bedingungen entspricht.“

Regnault's grosse Arbeit gab nun den Beweis, dass jene Formel eben nur eine erste Annäherung an das wirkliche Gesetz sei. Zugleich aber lieferte er die nöthigen Daten, um eine allenfalls versuchte Formel einer zweiten Annäherung zu erproben. Der nächstliegende Weg zu einer solchen zu gelangen, war offenbar der, in der Entwicklung von $F(DT)$ ein paar Glieder mehr beizubehalten. Regnault selbst hat zur Vervollständigung seiner durch die Versuche gefundenen Daten eine Interpolationsformel angewendet, welche mit $p = aD + bD^2 + cD^3$ zusammenfällt. Natürlich sind a, b, c eigentlich Functionen von T , aber hier, wo bei einerlei Temperatur experimentirt wurde, als Constanten anzusehen.

So eng sich aber auch diese und ähnliche empirische Formeln an die Resultate der Versuche anschliessen mögen, haben sie doch nur einen formalen Werth, so lange es nicht gelingt, den darin erscheinenden Constanten eine physikalische Deutung zu geben; denn nur dann erreichen sie den Hauptzweck: einen tieferen Einblick in die Constitution der Materie zu gewähren.

Um nun an der Hand der Eingangs erwähnten Hypothese zu einer solchen zweiten Näherungsformel zu gelangen, werden wir einige der von Clausius behufs Ableitung der ersten Näherungsformel angeführten Restrictionen fallen lassen.

Ad 1 werden wir den Raum, welchen die Moleküle wirklich einnehmen, nicht mehr als verschwindend klein annehmen, sondern jedem Moleküle eine, wenn auch immer noch sehr kleine, Ausdehnung zuschreiben. Dabei kommt aber sogleich die neue Schwierigkeit hinzu, dass man ihnen nunmehr auch eine Gestalt geben muss. Wollen wir nicht auf jegliche Rechnung im Vorhinein verzichten, so bleibt uns keine Wahl als die Kugelgestalt. Diese ist nun — zumal die Moleküle sämtlicher Gasarten höchst wahrscheinlich aus mehr als einem Atome bestehen — strenge genommen nicht zulässig; wir behalten sie aber aus dem angeführten Grunde dennoch bei, in der Hoffnung,

dass vielleicht die Gestalt weniger einflussreich als die Ausdehnung sich bewähren werde, und setzen den Durchmesser eines solchen sphärischen Moleküls gleich δ .

Ad 2 setzen wir die Dauer des Zusammenstosses zweier Moleküle nicht gleich Null, sondern gleich dem sehr kleinen Zeitintervall τ .

Ad 3 halten wir die eine Restriction: dass die Molekularkräfte nur während des Stosses von merklicher Wirksamkeit seien, aufrecht, die andere aber, welche besagt, dass der unter dem sensiblen Einfluss der Molekularkräfte zurückgelegte Weg verschwindend klein sei, behalten wir nur dann bei, wenn wir uns die zwei zusammenstossenden Moleküle als während der Dauer des Stosses τ in relativer Ruhe verharrend vorstellen; wir lassen sie aber auf, wenn wir uns den Vorgang während des Stosses selbst als eine Art Bewegung, vielleicht als eine Durchdringung der zu beiden Molekülen gehörigen Aetherhüllen auffassen wollen. Da eine solche Distinction für die hier folgenden Betrachtungen ohne Einfluss ist, so lassen wir sie bis auf Weiteres fallen.

Um nunmehr für die weitere Untersuchung Boden zu gewinnen, benützen wir den bekannten Kunstgriff, statt der nach allen Richtungen herumfliegenden, in Folge der fortwährenden Stösse gegeneinander und gegen die Gefässwände Richtung und Geschwindigkeit in einem fortändernden Gasmoleküle, einen mittleren Zustand anzunehmen, mit einer regelmässigen Anordnung und einer mittleren progressiven Geschwindigkeit u der Gastheilchen. Um ferner die Zerlegung der Stösse in die drei Componenten zu vermeiden, und um vor allem ein recht anschauliches Bild zu erhalten, denken wir uns das einschliessende Gefäss von kubischer Gestalt und die eingeschlossene Gasmasse in drei gleiche Theile getheilt. Die Moleküle der ersten Partie bewegen sich bloss senkrecht auf- und abwärts, wirken also nur auf die obere und untere Gefässwand. Die der zweiten bewegen sich bloss von rechts nach links und umgekehrt, wirken also auch bloss auf die rechte und linke Wand, und ebenso beschränkt die dritte Partie ihre Wirkung auf die vordere und hintere Gefässwand. Ueberdiess soll nie ein Molekül von der einen Partie mit einem solchen der beiden anderen zusammentreffen. Unter diesen Voraussetzungen brauchen wir nur mehr eine Partie, z. B. die erste, zu betrachten. Die Anzahl ihrer Moleküle ist $\frac{n}{3}$, wenn die der gesamten Gasmasse n ist. Diese denke man sich im kubischen Raum regelmässig vertheilt, so dass sie Schichten bilden, welche mit den Gefässwänden parallel sind, und die Bewegung so geregelt, dass in jeder senkrecht von oben nach unten gehenden Molekularlinie in Folge der Stösse, eine Art longitudinaler Wellenbewegung, zu Stande kommt. Die Bewegungsquantität, welche von der obersten horizontalen Molekularschicht hierbei fortwährend auf die Gefässwand F übertragen wird, ist die Ursache des Druckes, welcher von der eingeschlossenen Gasmasse auf dieselbe ausgeübt wird.

Es handelt sich nun darum, die Grösse desselben auf Grundlage der vorhergehenden Bestimmungen zu berechnen.

Bezeichnen wir die Masse eines Moleküles mit m , so hat es die Bewegungsgrösse mu . Würde diese beim Stosse an die Wand einfach

auf dieselbe übertragen, so müsste das Molekül nach dem Stosse in Ruhe bleiben. Da es sich aber mit derselben Geschwindigkeit in umgekehrter Richtung fortbewegt, so ist auf die Wand durch den Stoss die Bewegungsgrösse $2mu$ übertragen worden. Bald kehrt aber dieses Molekül, nach dem Zusammentreffen mit dem zunächst unterhalb befindlichen, mit der Geschwindigkeit u zur Wand zurück, und überträgt neuerdings auf dieselbe die Bewegungsgrösse $2mu$. Wiederholt sich nun dieser Vorgang in der Zeiteinheit a mal, so ist die Bewegungsgrösse, welche von diesem Molekül in der Zeiteinheit auf die Wand übertragen wird, $= 2 \cdot a \cdot m \cdot u$.

Die Anzahl der auf diese Weise fortwährend mit der Wand zum Zusammenstoss kommenden Moleküle erhält man offenbar, wenn man $\frac{n}{3}$ durch die Zahl der Moleküle dividirt, welche sich in einer senkrechten Molekularlinie befinden. Diese Zahl λ ist so zu sagen die Zahl der Horizontalschichten, in welche diese Partie getheilt ist. Demzufolge erhält die Gefässwand F von der gesamten Gasmasse in der Zeiteinheit die Bewegungsgrösse $\frac{n}{3\lambda} \cdot 2am u$, und da wir dieselbe als mit dem auf sie ausgeübten Druck P identisch ansehen, so haben wir

$$1. \quad P = \frac{2}{3\lambda} a n m u.$$

Bezeichnen wir die Zeit, welche ein Molekül braucht, um den Weg von der nächst unteren Molekularschicht zur Gefässwand zurückzulegen, mit t , und, wie oben bemerkt, die Zeit, welche während des Stosses selbst — sei es mit der Wand oder mit einem Moleküle — verfliesst, mit τ , so ist die Anzahl der Stösse für dieses Molekül in der Zeiteinheit offenbar $= \frac{1}{t + \tau}$. Davon trifft aber nur die eine Hälfte die Gefässwand, die andere das nächst untere Molekül. Wir erhalten demnach $a = \frac{1}{2(t + \tau)}$, und, wenn man bedenkt, dass nm die Gesamtmasse des Gases $= M$ bedeutet, so haben wir

$$2. \quad P = \frac{1}{3} \frac{Mu}{\lambda(t + \tau)}.$$

Sei h die Seitenlage des kubischen Gefässes, so ist $\frac{h}{\lambda}$ der Abstand der Mittelpunkte zweier horizontaler Schichten (in der Ruhelage). Die Distanz $\frac{h}{\lambda}$ wäre der Weg, den ein Molekül in der Zeit t zurücklegen würde, wenn das Volumen jedes derselben verschwindend klein wäre. Ist aber der Durchmesser desselben $= \delta$, so ist der besagte Weg nur $\frac{h}{\lambda} - \delta$, und wir haben demnach $ut = \frac{h}{\lambda} - \delta$ oder $t = \frac{h}{\lambda u} - \frac{\delta}{u}$. Dieser Werth von t in zwei substituirt, gibt

$$3. \quad P = \frac{1}{3} \frac{Mu^2}{h - \lambda \delta + \lambda u \tau}.$$

P bedeutet den Druck auf die Fläche F ; man findet daher den Druck p auf die Flächeneinheit, wenn man P durch F dividirt. Man erhält so, wenn man bedenkt, dass $hF = V$ ist,

$$4. \quad p = \frac{1}{3} \frac{Mu^2}{V - \lambda F\delta + \lambda Fu\tau}.$$

Setzen wir zur Abkürzung $\lambda Fu\tau - \lambda F\delta = w$, so erhalten wir

$$5. \quad p = \frac{M}{3} \cdot \frac{u^2}{V + w},$$

und wenn man bedenkt, dass u^2 der absoluten Temperatur T proportional ist,

$$6. \quad p = k \cdot \frac{T}{V + w}.$$

In diesem Ausdruck ist k eine Constante, die sehr kleine Grösse w aber eine Function der Dichte und Temperatur, und sowohl positiver als negativer Werthe fähig.

Das Product $F\delta$ stellt einen prismatischen Raum vor, dessen Grundfläche die Gefässwand, und dessen Höhe gleich ist dem Durchmesser eines Moleküls. Das Product $Fu\tau$ stellt ein ähnliches Prisma, von derselben Grundfläche, vor, dessen Höhe $u\tau$ den Weg vorstellt, welchen das Molekül während der Dauer des Stosses zurücklegen würde, wenn es sich unbehindert fortbewegen könnte. Durch den Einfluss der merklichen Grösse der Moleküle wird also beim Zusammentreffen die Zeit erspart, welche nöthig wäre um den Weg δ zurückzulegen.

Sie ist offenbar $= \frac{\delta}{u}$. Andererseits geht aber wieder die Zeit τ durch den Stoss verloren. In dem Falle, wo diese beiden Grössen gleich wären, hätte man $w = 0$, und das Mariotte'sche Gesetz würde dann auch unter den oben gemachten Annahmen strenge Giltigkeit haben. Allein die Glieder der Gleichung $\frac{\delta}{u} = \tau$ sind von der Dichte und der Temperatur abhängig, und daher dieselbe wohl immer nur innerhalb sehr enger Grenzen annähernd zulässig.

Indem ich mir eine erschöpfende Discussion der gefundenen Formel für eine andere Gelegenheit vorbehalte, soll hier bloss der Nachweis geliefert werden, dass man, im Falle, wo es sich um den Zusammenhang zwischen Spannkraft und Dichte allein handelt, bei den nicht coërziblen Gasen: Luft, Stickstoff und Wasserstoff, der Grösse w constante, für die verschiedenen Gasarten verschiedene, Werthe beilegen darf, um zu einem sehr einfachen Ausdruck zu gelangen, welcher, den Regnault'schen Daten sich mit grosser Genauigkeit anschliessend, in der That als eine zweite Annäherung an das wahre Gesetz angesehen werden darf. Für die coërzible Kohlensäure ist die Uebereinstimmung, wie zu erwarten war, eine viel geringere. Wir geben, behufs der Anstellung der Vergleichung, unserer Formel eine etwas andere Gestalt. Sei p_0 der Druck auf die Flächeneinheit für das Volumen V_0 , so haben wir $p_0 = \frac{kT}{V_0 + w}$ und $p = \frac{kT}{V + w}$ und daraus

$$7. \quad \frac{p}{p_0} = \frac{V_0 + w}{V + w}.$$

Setzen wir ferner in 7. das Druckverhältniss $\frac{p}{p_0} = r$ und das Volumverhältniss $\frac{V}{V_0} = \frac{1}{m}$, und schreiben für $\frac{\varepsilon}{V_0}$ zur Abkürzung ε , so haben wir

$$8) \quad r = \frac{1 + \varepsilon}{\frac{1}{m} + \varepsilon} \quad \text{oder} \quad \frac{r}{m} = \frac{1 + \varepsilon}{1 + m\varepsilon} = 1 - (r - 1)\varepsilon,$$

oder endlich, wenn man die Glieder, welche ε^2 enthalten, vernachlässigt:

$$9. \quad \frac{r}{m} = 1 - (m - 1)\varepsilon.$$

Regnault hat, bei der Berechnung seiner berühmten Versuche über das Mariotte'sche Gesetz, die Interpolationsformel

$$\frac{r}{m} = 1 + A(m - 1) + B(m - 1)^2$$

benützt, in welcher r und m die obige Bedeutung haben, A und B hingegen Constanten bedeuten, deren Grösse für jedes der untersuchten Gase aus den Versuchen abgeleitet werden. Wir schlagen zur Bestimmung unserer Constanten ε denselben Weg ein, und erhalten so für die atmosphärische Luft $\varepsilon = 0.000918$, für Stickstoff $\varepsilon = 0.000624$, für Wasserstoff $\varepsilon = -0.000628$ und für Kohlensäure $\varepsilon = 0.009588$.

Wir stellen nun die nach Formel 8. berechneten Werthe von r mit den von Regnault erhaltenen tabellarisch zusammen.

| m | Atmosphär. Luft | | Stickstoffgas | | Wasserstoffgas | | Kohlensäure | |
|----|-----------------|-----------|---------------|-----------|----------------|-----------|-------------|----------|
| | | Regnault | | Regnault | | Regnault | | Regnault |
| 1 | 1.000000 | 1.000000 | 1.000000 | 1.000000 | 1.000000 | 1.000000 | 1.000000 | 1.000000 |
| 2 | 1.998167 | 1.997828 | 1.998754 | 1.998634 | 2.001257 | 2.001110 | 1.981185 | 1.98202 |
| 3 | 2.994510 | 2.993607 | 2.996266 | 2.995944 | 3.003778 | 3.003384 | 2.944083 | 2.94873 |
| 4 | 3.989024 | 3.987432 | 3.992530 | 3.991972 | 4.007554 | 4.006856 | 3.881936 | 3.89736 |
| 5 | 4.981724 | 4.979440 | 4.987559 | 4.986760 | 5.012599 | 5.011615 | 4.817012 | 4.82880 |
| 6 | 5.972635 | 5.969748 | 5.981374 | 5.980350 | 6.018935 | 6.017676 | 5.728029 | 5.74296 |
| 7 | 6.961697 | 6.958455 | 6.973913 | 6.972791 | 7.026499 | 7.025102 | 6.622638 | 6.63985 |
| 8 | 7.948967 | 7.945696 | 7.965230 | 7.964112 | 8.035345 | 8.033944 | 7.501323 | 7.51936 |
| 9 | 8.934454 | 8.931573 | 8.955332 | 8.954361 | 9.045482 | 9.044244 | 8.364510 | 8.38152 |
| 10 | 9.918032 | 9.916220 | 9.944188 | 9.943590 | 10.056877 | 10.056070 | 9.212578 | 9.22620 |
| 11 | 10.900040 | 10.899724 | 10.931839 | 10.931833 | 11.069572 | 11.069454 | 10.045952 | 10.05345 |
| 12 | 11.880191 | 11.882232 | 11.918292 | 11.919120 | 12.083574 | 12.084456 | 10.865015 | 10.86324 |
| 13 | 12.858494 | 12.863838 | 12.903452 | 12.905516 | 13.098788 | 13.101114 | 11.670054 | 11.65541 |
| 14 | 13.835153 | 13.844670 | 13.887526 | 13.891032 | 14.115424 | 14.119504 | 12.461588 | 12.43018 |
| 15 | 14.809985 | 14.824845 | 14.870322 | 14.875770 | 15.133287 | 15.139650 | 13.239791 | 13.18695 |
| 16 | 15.782869 | 15.804480 | 15.851720 | 15.859712 | 16.152250 | 16.161632 | 14.004938 | 13.92608 |
| 17 | 16.754289 | 16.783675 | 16.832203 | 16.942920 | 17.172816 | 17.185470 | 14.757685 | 14.64771 |
| 18 | 17.723833 | 17.762562 | 17.811353 | 17.825436 | 18.194550 | 18.211230 | 15.498027 | 15.35148 |
| 19 | 18.691628 | 18.741258 | 18.789297 | 18.807321 | 19.217584 | 19.238963 | 16.226362 | 16.03733 |
| 20 | 19.657449 | 19.719880 | 19.765803 | 19.788580 | 20.241675 | 20.268720 | 16.942858 | 16.70540 |

Verbesserungen.

Seite 3 Zeile 15 v. o. statt S_2 lies S
 " 6 " 1 v. u. " Adelhyd lies Aldehyd
 " 8 " 6 v. u. beginnt ein neuer Abschnitt mit der einzuschal-
 tenden Aufschrift:

Kern C_2^{VI} . Aethyl-Reihe.

Seite 9 Zeile 21 v. o. statt $P.H_2 C_4$ lies $P.H_2 O_4$
 " — " 10 v. u. " $C_2 H_3$ lies $C H_3$
 " 10 " 15 v. o. " Holzgeist Aldehyd lies Holzgeist-Aldehyd
 " — " 22 v. u. " $C O H_4 Hd$ lies $C_3 O H_4 Hd$
 " — " 4 v. u. " Sch. 36 lies Sch. 46
 " 11 " 2 v. o. " $C_6 H_5 Ca_2 O_5$ lies $C_6 H_8 Ca_2 O_5$
 " 24 " 12 v. o. " $I''d_2$ lies Id_2
 " 28 " 8 v. u. " C_4 lies C_4
 " 36 " 2 v. u. " Amidobenzoëid lies Amidobenzamid
 " 37 " 3 v. u. " electronnyativen lies electronegativen
 " 39 " 15 v. o. " C_8 lies C_8
 " 41 " 22 v. u. " $H'd$ lies Hd'
 " 43 " 2 v. u. " S_2 lies S_2 .

